

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-322703

(43)Date of publication of application : 14.11.2003

---

(51)Int.Cl.

G02B 1/11  
B32B 7/02  
G02B 1/10  
G02B 5/30  
G02F 1/1335

---

(21)Application number : 2002-130719

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 02.05.2002

(72)Inventor : SOTOZONO HIROHISA

---

(54) REFLECTION PREVENTING FILM AND METHOD OF FORMING THE SAME, POLARIZING PLATE, IMAGE DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reflection preventing film which has low reflectance and is excellent in scratch resistance and an image display device using the reflection preventing film.

SOLUTION: Such reflection preventing film is provided that has, on a transparent supporting body, a low refractive index layer having a refractive index lower than that of the transparent supporting body in which the low refractive index layer contains inorganic fine particles and which such has a structure that the inorganic fine particles are unevenly distributed on the supporting body side or on the surface side. The image display device utilizes the reflection preventing film.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The acid-resisting film characterized by having the structure to which it has the low refractive-index layer of a refractive index lower than a transparence base material, the low refractive-index layer contained the non-subtlety particle, and this non-subtlety particle was unevenly distributed within the low refractive-index layer on the transparence base material at the base material or front-face side.

[Claim 2] The polarizing plate characterized by having an acid-resisting film according to claim 1 at least on one side.

[Claim 3] The image display device characterized by using an acid-resisting film according to claim 1 or a polarizing plate according to claim 2 so that a low refractive-index layer may turn into the outermost layer of a display.

[Claim 4] The formation approach of the acid-resisting film characterized by applying and hardening the coating liquid for low refractive-index layers containing a non-subtlety particle once, and making this non-subtlety particle unevenly distributed on a transparence base material within a low refractive-index layer at a base material or front-face side.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to an acid-resisting film and its formation approach. Especially this invention relates to the acid-resisting film which can be used in favor of a polarizing plate or a liquid crystal display.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, an acid-resisting film is arranged in the outermost surface of the display which uses the principle of optical interference and reduces a reflection factor, in order to prevent reflected [ the contrast lowering by the echo of outdoor daylight or an image ] in a cathode-ray tube indicating equipment (CRT), an organic electroluminescence display, and an image display device like a plasma display panel (PDP) or a liquid crystal display (LCD).

[0003] Generally as a method of forming an acid-resisting film, the approach of forming the optical stratum functionale by spreading on a transparence base material is learned. For acid resisting, a reflection factor can be lowered by methods of preparing the layer (low refractive-index layer) which has a refractive index lower than the refractive index of a transparence base material, such as preparing a high refractive-index layer on a transparence base material, and preparing a low refractive-index layer on it. Since the acid-resisting film by such spreading is continuously producible, it is fit for mass production method.

[0004] Moreover, generally how to apply the anti-dazzle technique of reducing reflected [ an image ] using dispersion by surface irregularity to the acid-resisting film by spreading is also learned. As an approach, there are an approach of applying an acid-resisting layer on the base material which has surface irregularity, the approach of introducing the mat particle for forming surface irregularity into an acid-resisting layer, the approach of forming surface irregularity by carrying out embossing of the acid-resisting film, etc.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The acid-resisting film which has the layer (low refractive-index layer) which has a refractive index lower than the refractive index of a transparence base material on a transparence base material will fully need to form a low refractive-index layer into a low refractive index, in order to reduce a reflection factor. For example, a refractive index must be made or less into 1.40 in order to make average reflectance in 450nm to 650nm 1.6% or less with the acid-resisting film which uses a triacetyl cellulose film as a base material, and uses UV hardening coat of dipentaerythritol hexaacrylate as a rebound ace court layer. As a with a refractive index of 1.40 or less raw material, with an inorganic substance, although the fluorine-containing compound with a large fluorine content in magnesium fluoride, a calcium fluoride, and the organic substance is mentioned, these fluorine compounds are insufficient of damage resistance as a film arranged to the outermost surface of a display for the lack of cohesive force, and the lack of adhesion by the base material.

[0006] The object of this invention has a low reflection factor, and is offering the acid-resisting film excellent in damage resistance, or the image display device using the acid-resisting film.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The object of this invention was attained by the formation approach of the acid-resisting film of the image display device which used the acid-resisting film of following the (1) – (14), the polarizing plate of (15), and the acid-resisting film of (16) and (16), and (17).

[0008] (1) The acid-resisting film characterized by having the structure to which it has the low refractive-index layer of a refractive index lower than a transporence base material, the low refractive-index layer contained the non-subtlety particle, and this non-subtlety particle was unevenly distributed within the low refractive-index layer on the transporence base material at the base material or front-face side.

(2) An acid-resisting film given in (1) characterized by having the structure to which this non-subtlety particle was unevenly distributed in the base material side within the low refractive-index layer.

(3) The above (1) characterized by a low refractive-index layer consisting of a fluorine compound which constructs a bridge by heat or ionizing radiation, and a non-subtlety particle, or an acid-resisting film given in (2).

(4) An acid-resisting film given in either of aforementioned (1) – (3) characterized by a low refractive-index layer containing the compound expressed with a general formula (1).

General formula (1)  $(R1)_m-Si(OR2)_n$  (R1 expresses the alkyl group or aryl group which is not permuted [ a permutation or ] among general formula (1) type.) R2 The alkyl group or acyl group which is not permuted [ a permutation or ] is expressed. m expresses the integer of 0–3. n expresses the integer of 1–4. The sum total of m and n is 4.

(5) An acid-resisting film given in either of aforementioned (1) – (4) characterized by being the silica whose non-subtlety particle is the mean particle diameter of 0.001–0.2 micrometers.

(6) low -- a refractive index -- a layer -- a lower layer -- high -- a refractive index -- a layer -- it is -- and -- high -- a refractive index -- a layer -- a base material -- between -- one -- ten -- micrometer -- thickness -- having -- a rebound ace court -- a layer -- preparing -- having -- \*\*\* -- the above -- ( -- one -- ) -- ( -- seven -- ) -- either -- a publication -- acid resisting -- a film .

(7) The acid-resisting film of the aforementioned (8) publication with which the medium refractive index layer with it is prepared between the high refractive-index layer and the rebound ace court layer. [ a refractive index higher than a low refractive-index layer and and ] [ lower than a high refractive-index layer ]

(8) An acid-resisting film given in either of aforementioned (1) – (7) which is the rebound ace court layer which has the thickness whose lower layer of a low refractive-index layer is 1–10 micrometers.

(9) low -- a refractive index -- a layer -- a rebound ace court -- a layer -- between -- high -- a refractive index -- a rebound ace court -- a layer -- having -- high -- a refractive index -- a rebound ace court -- a layer -- 1.57 – 2.00 -- a refractive index -- having -- and -- mean particle diameter -- 0.3 – 20 -- micrometer -- a mat -- an agent -- a particle -- having -- anti-dazzle property -- having -- things -- the description -- \*\* -- carrying out -- the above -- ( -- eight -- ) -- a publication -- acid resisting -- a film .

(10) The acid-resisting film of the aforementioned (10) publication characterized by having the mat agent particle whose rebound ace court layer is the mean particle diameter of 0.3–20 micrometers, and having anti-dazzle property.

(11) The above (8) characterized by a rebound ace court layer having the refractive index of 1.57–2.00, or an acid-resisting film given in (10).

(12) An acid-resisting film given in either of aforementioned (1) – (11) characterized by a transporence base material being a triacetyl cellulose film, a polyethylene terephthalate film, or a polyethylenenaphthalate film.

(13) An acid-resisting film given in any 1 term of aforementioned (1) – (12) characterized by being formed when a low refractive-index layer applies and hardens the coating liquid for low refractive-index layers containing an inorganic particle once.

(14) The above (1) Polarizing plate characterized by having an acid-resisting film given in any 1 term of – (13) at least on one side.



(15) The above (1) Image display device characterized by using an acid-resisting film given in any 1 term of - (13), or a polarizing plate given in the above (14) so that a low refractive-index layer may become in the outermost layer of a display.

(16) The formation approach of the acid-resisting film characterized by applying and hardening the coating liquid for low refractive-index layers containing a non-subtlety particle once, and making this non-subtlety particle unevenly distributed on a transparence base material within a low refractive-index layer at a base material or front-face side.

(17) The formation approach of the acid-resisting film the aforementioned (16) publication characterized by the drying temperature immediately after spreading of the coating liquid for low refractive-index layers being 80-140 degrees C.

[0009]

[Embodiment of the Invention] [Configuration of acid-resisting film] drawing 1 is the cross section showing the configuration of the most fundamental acid-resisting film. As for the acid-resisting film shown in drawing 1, the low refractive-index layer (2) of this invention is prepared on the transparence base material (1). Drawing 2 is the cross section showing another configuration of an acid-resisting film. As for the acid-resisting film shown in drawing 2, the anti-glare layer (3) and the low refractive-index layer (2) of this invention are prepared one by one on the transparence base material (1). Drawing 3 is the cross section showing configuration of an acid-resisting film another again. As for the acid-resisting film shown in drawing 3, the rebound ace court layer (4), the anti-glare layer (3), and the low refractive-index layer (2) of this invention are prepared one by one on the transparence base material (1).

[0010] Drawing 4 is the cross section showing still more nearly another configuration of an acid-resisting film. As for the acid-resisting film shown in drawing 4, the rebound ace court layer (4) and the low refractive-index layer (2) of this invention are prepared one by one on the transparence base material (1). Drawing 5 is the cross section showing configuration of an acid-resisting film another further again. As for the acid-resisting film shown in drawing 5, the rebound ace court layer (4), the high refractive-index layer (5), and the low refractive-index layer (2) of this invention are prepared one by one on the transparence base material (1). Drawing 6 is the cross section showing other configurations of an acid-resisting film. As for the acid-resisting film shown in drawing 6, the rebound ace court layer (4), the medium refractive index layer (6), the high refractive-index layer (5), and the low refractive-index layer (2) of this invention are prepared one by one on the transparence base material (1).

[0011] In [maldistribution structure of non-subtlety particle in low refractive-index layer] this invention, a non-subtlety particle has the structure which was unevenly distributed in the base material or front-face side in the direction of thickness within the low refractive-index layer containing a non-subtlety particle. Although the maldistribution part of a non-subtlety particle is called a non-subtlety particle layer here, this non-subtlety particle layer contains not the layer that consists of a non-subtlety particle component independent but other components. The thickness of this non-subtlety particle layer points out the thickness of the range of the added non-subtlety particle which contains 95 volume % at least. How to take the range of an inorganic particle layer at this time is adopted to take range where thickness becomes min. Moreover, in a base material or front-face side, non-subtlety particle's existence distribution is high concentration, and has a concentration gradient. It is the description of this invention that it can form by applying and hardening once the coating liquid for low refractive-index layers which contains a non-subtlety particle for this non-subtlety particle maldistribution structure.

[0012] Although any by the side of a base material or a front face are sufficient as the non-subtlety particle layer in the non-subtlety particle maldistribution structure of the low refractive-index layer of this invention, it is a base material side, and film reinforcement and abrasion-proof nature are [ direction ] good, and it is desirable. The example of the cross section of non-subtlety particle maldistribution structure in case a non-subtlety particle layer is a base material side was shown in drawing 7. The primary particle of a non-subtlety particle deposits within a layer in the desiccation process of the spreading film, and the non-subtlety particle maldistribution structure of this invention points out what non-subtlety particle maldistribution structure as shown in drawing 7 produced. If parts other than non-subtlety particle layer 7 in the

low refractive-index layer of this invention are that a non-subtlety particle is not included, they can be regarded as the binder layer 8 which uses a binder as a principal component. The example of the cross section of non-subtlety particle maldistribution structure in case a non-subtlety particle layer is a front-face side was shown in drawing 8. The primary particle of a non-subtlety particle segregates the non-subtlety particle maldistribution structure of this invention in the upper layer in the desiccation process of the spreading film, and it points out what non-subtlety particle maldistribution structure as shown in drawing 8 produced.

[0013] the desirable mode of the non-subtlety particle maldistribution structure of this invention -- the thickness of a non-subtlety particle layer -- 5-90nm -- 30-70nm 20-80nm comes out more preferably. As thickness of the whole low refractive-index layer, 70-100nm 50-120nm is 75-95nm more preferably. The ratio of the thickness of a non-subtlety particle layer to the thickness of the whole low refractive-index layer is 60% or less 10% or more 75% or less 5% or more preferably. It can ask for the thickness of the non-subtlety particle layer of non-subtlety particle maldistribution structure by analyzing the TEM photograph or SEM photograph of a film cross section.

[0014] In this invention, abrasion-proof nature was able to be remarkably improved by forming non-subtlety particle maldistribution structure. When the packed bed of a hard non-subtlety particle controls the destruction or exfoliation near the interface with a substrate, generating of a deep blemish decreases, and when the base material side of the formed non-subtlety particle maldistribution structure is a non-subtlety particle, when a blemish stops being conspicuous, it is thought that abrasion-proof nature is improving remarkably. When the front-face side of the formed non-subtlety particle maldistribution structure is a non-subtlety particle, and the packed bed of a hard non-subtlety particle controls surface destruction, generating of a blemish decreases and it is thought that abrasion-proof nature is improving.

[0015] Although the device in which the non-subtlety particle maldistribution structure of this invention is formed is not clear, the one where the drying temperature immediately after spreading is higher tends to form non-subtlety particle maldistribution structure. The drying temperature immediately after spreading has desirable room temperature -150 degree C, and it is 60-120 degrees C more preferably. The range of the drying time is 1 minute - 5 minutes still more preferably more preferably for 30 seconds to 10 minutes for 10 seconds to 20 minutes. Especially a limit does not have the formation approach of the non-subtlety particle maldistribution structure of this invention, and it should just form this structure as a result. A desirable mode is explained to forming this structure in below.

[0016] As a non-subtlety particle used for the low refractive-index layer of this invention, the thing of a low refractive index is used preferably, 1.30-1.49 are desirable as a refractive index, the desirable things of a non-subtlety particle are a silica and magnesium fluoride, and especially its silica is desirable. As for the mean particle diameter of this non-subtlety particle, it is desirable that it is 0.001-0.2 micrometers, and it is more desirable that it is 0.001-0.05 micrometers. As for the particle size of a particle, it is desirable that it is homogeneity (mono dispersion) if possible. It is desirable that it is five to 90 mass % of the total mass of a low refractive-index layer, the addition of this non-subtlety particle is still more desirable in it being ten to 70 mass %, and especially its 10 - 50 mass % is desirable. Especially the thing for which surface treatment is performed and this non-subtlety particle is used in this invention is desirable. Although physical surface treatment like plasma electrodischarge treatment or corona discharge treatment as a surface treatment method and the chemical cleaning which uses a coupling agent occur, the activity of a coupling agent is desirable. As a coupling agent, an ORGANO alkoxy metal compound (an example, a titanium coupling agent, silane coupling agent) also including the compound of a general formula (1) is used preferably. Especially when this non-subtlety particle is a silica, silane coupling processing is effective, and the compound of a general formula (1) is desirable.

[0017] General formula (1)

(R1) The inside of  $m\text{-Si(OR}_2\text{)}_n$  general formula (1) type, and R1 The alkyl group or aryl group which is not permuted [ a permutation or ] is expressed. R2 The alkyl group or acyl group which is not permuted [ a permutation or ] is expressed. m expresses the integer of 0-3. n expresses

the integer of 1-4. The sum total of m and n is 4.

[0018] The compound expressed with a general formula (1) is explained. It sets to a general formula (1) and is R1. The alkyl group or aryl group which is not permuted [ a permutation or ] is expressed. As an alkyl group, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, hexyl, t-butyl, sec-butyl, hexyl, DESHIRU, hexadecyl, etc. are mentioned. as an alkyl group -- desirable -- carbon numbers 1-30 -- more -- desirable -- carbon numbers 1-16 -- it is the thing of 1-6 especially preferably.

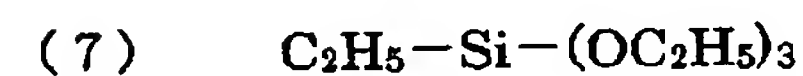
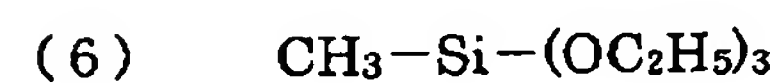
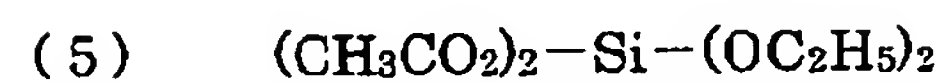
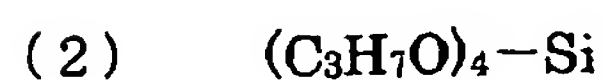
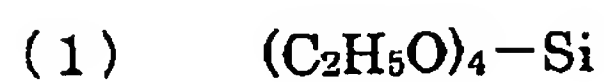
Phenyl, naphthyl, etc. are mentioned as an aryl group and it is a phenyl group preferably.

Although there is especially no limit as a substituent, a halogen (a fluorine, chlorine, bromine, etc.), a hydroxyl group, a sulfhydryl group, a carboxyl group, an epoxy group, and an alkyl group (methyl --) aryl groups (phenyl --), such as ethyl, i-propyl, propyl, and t-butyl Aromatic series heterocycle radicals, such as naphthyl (a furil, pyrazolyl, pyridyl, etc.), An alkoxy group (methoxy and ethoxy --i-propoxy, hexyloxy, etc.), Aryloxy (phenoxy etc.), an alkylthio group (a methylthio, ethyl thio, etc.), Aryl thio radicals (phenylthio etc.), an alkenyl radical (vinyl, 1-propenyl, etc.), An alkoxy silyl radical (trimethoxysilyl, triethoxy silyl, etc.), An acyloxy radical (acetoxy, acryloyloxy, methacryloyloxy, etc.), An alkoxy carbonyl group (methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, etc.), aryloxy carbonyl groups (phenoxy carbonyl etc.) and a carbamoyl group (carbamoyl --) N-methyl carbamoyl, N, and N-dimethyl carbamoyl, the N-methyl-N-octyl carbamoyl of the acylamino radicals (acetylamino, benzoylamino, acrylic amino, methacrylamino, etc.), etc. are desirable. It is a hydroxyl group, a sulfhydryl group, a carboxyl group, an epoxy group, an alkyl group, an alkoxy silyl radical, an acyloxy radical, and the acylamino radical among these still more preferably, and they are an epoxy group, the acyloxy radical (acryloyloxy, methacryloyloxy) of polymerization nature, and the acylamino radical (acrylic amino, methacrylamino) of polymerization nature especially preferably. Moreover, these substituents may be permuted further. R2 The alkyl group or acyl group which is not permuted [ a permutation or ] is expressed. Explanation of an alkyl group, an acyl group, and a substituent is R1. It is the same. R2 \*\*\*\*\* -- it is a non-permuted alkyl group or a non-permuted acyl group preferably, and is a non-permuted alkyl group especially preferably. m expresses the integer of 0-3. n expresses the integer of 1-4. The sum total of m and n is 4. R1 Or R2 When more than one exist, it is two or more R1. Or R2 You may differ, even if respectively the same. It is 0, 1, and 2 preferably as m, and is 1 especially preferably.

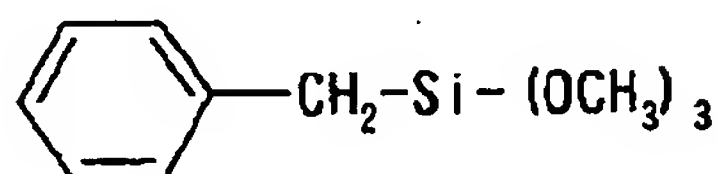
[0019] Although the example of a compound expressed with a general formula (1) below is shown, this invention is not limited to these.

[0020]

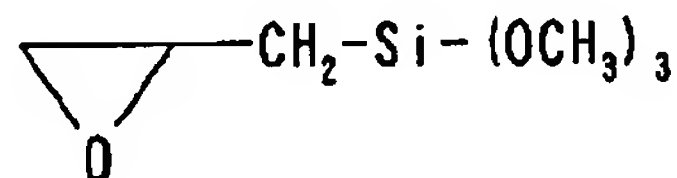
[Formula 1]



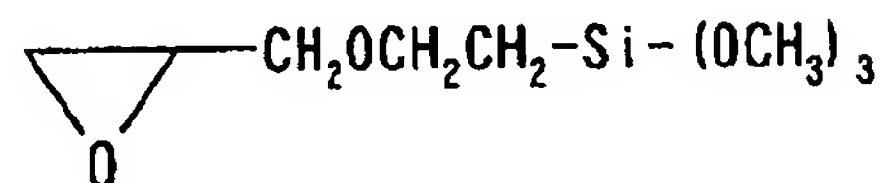
(9)



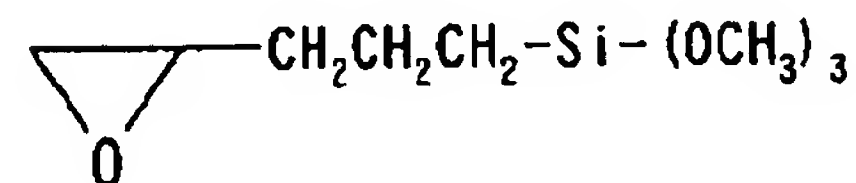
(10)



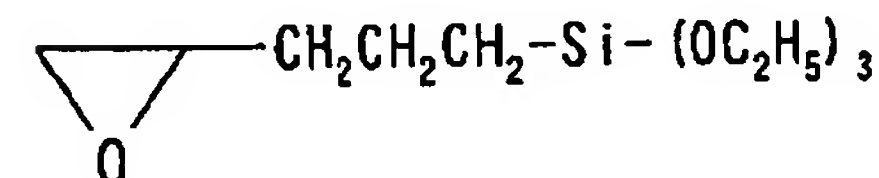
(11)



(12)



(13)

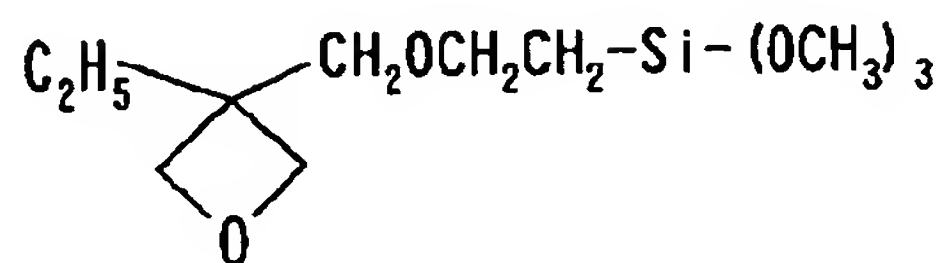


[0021]

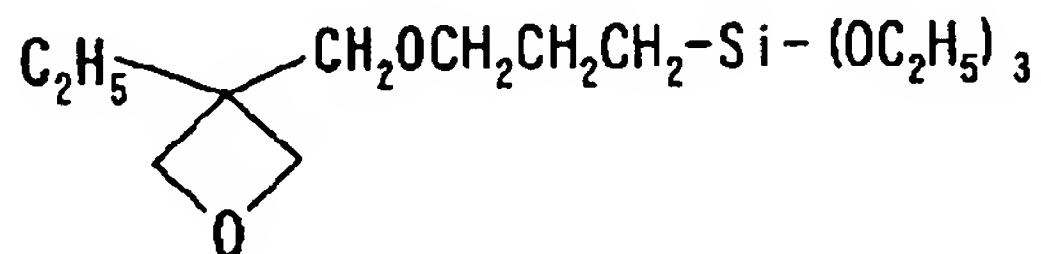
[Formula 2]



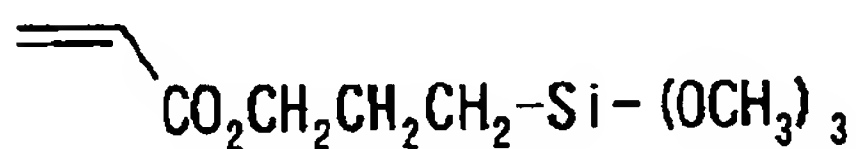
(14)



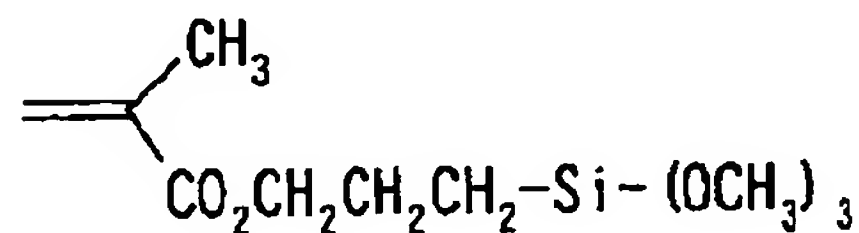
(15)

(16)  $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (17)  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 

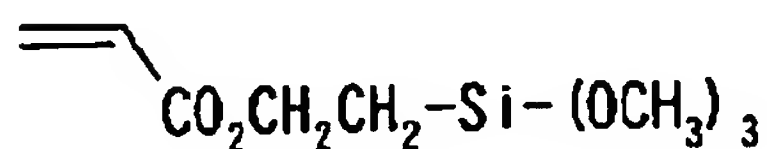
(18)



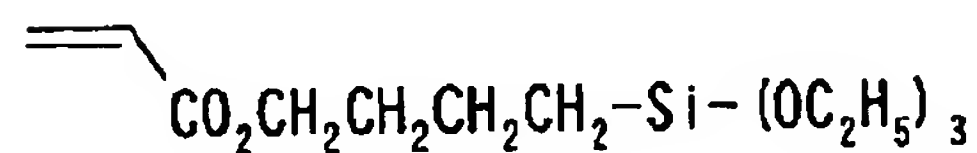
(19)



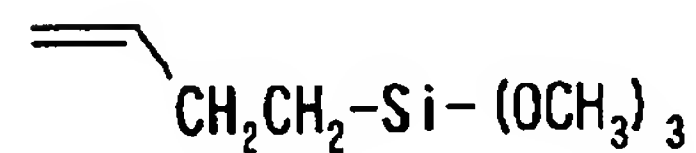
(20)



(21)



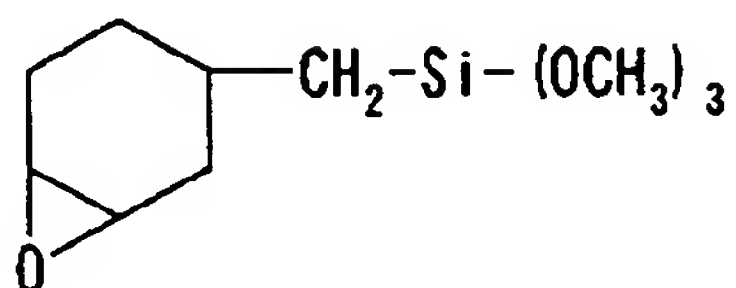
(22)



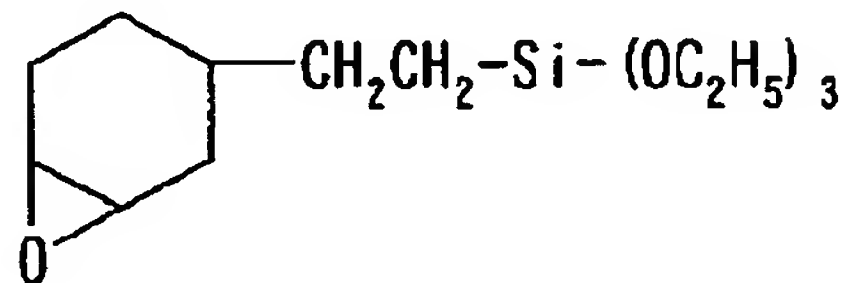
[0022]

[Formula 3]

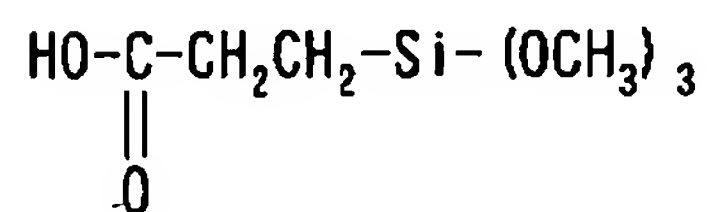
(23)



(24)



(25)



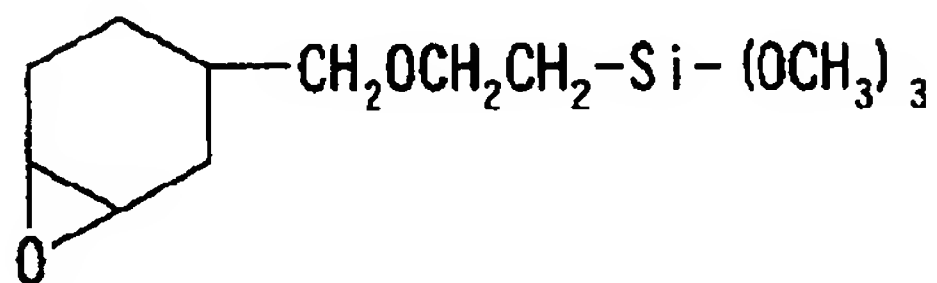
(26)



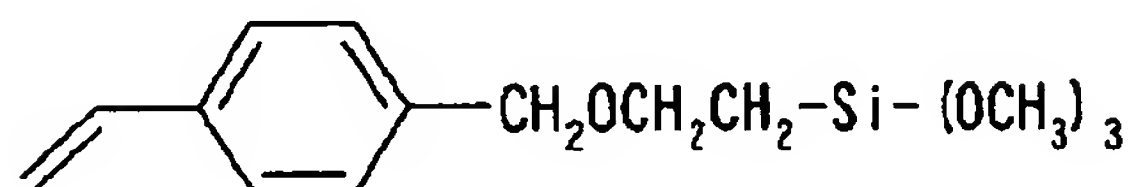
(27)



(28)



(29)



(30)



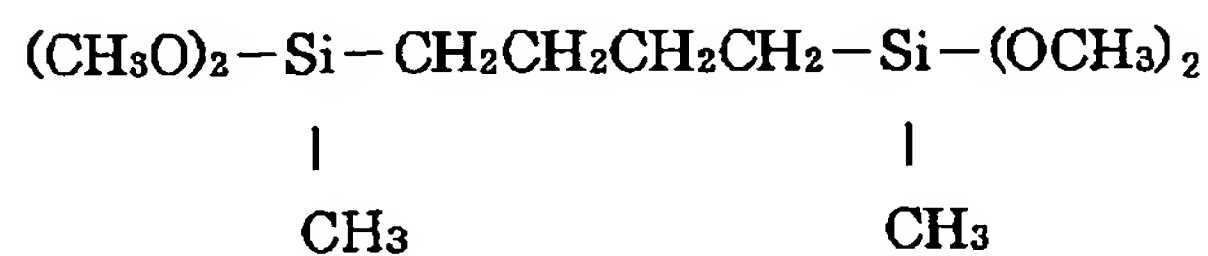
[0023]

[Formula 4]

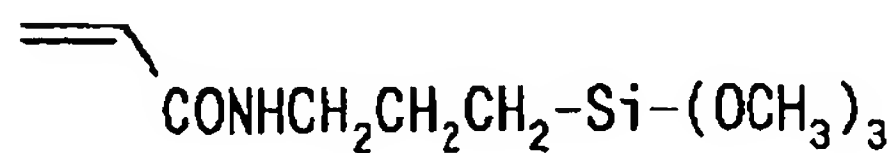
(3 1)



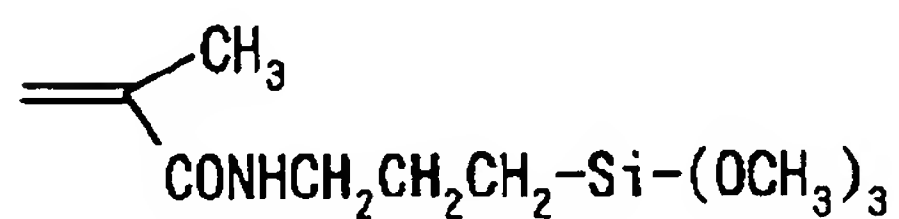
(3 2)



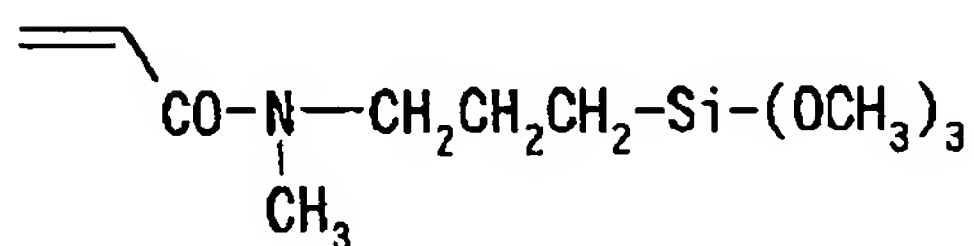
(3 3)



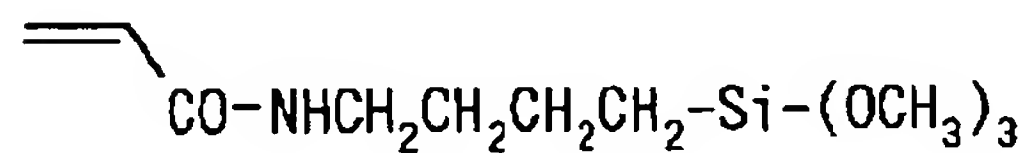
(3 4)



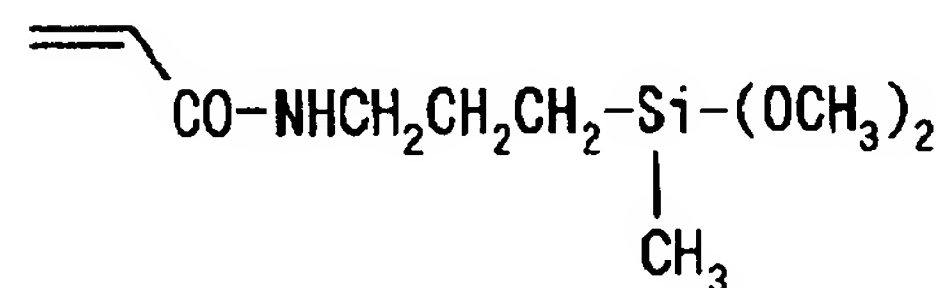
(3 5)



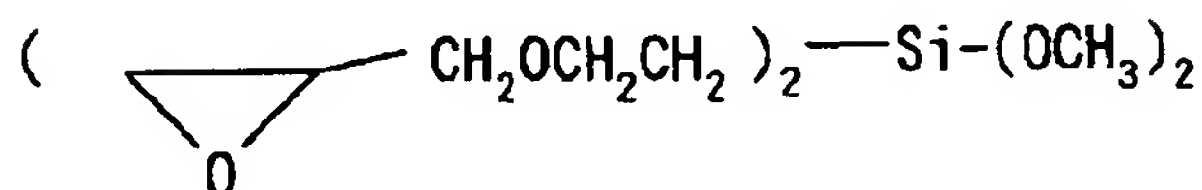
(3 6)



(3 7)



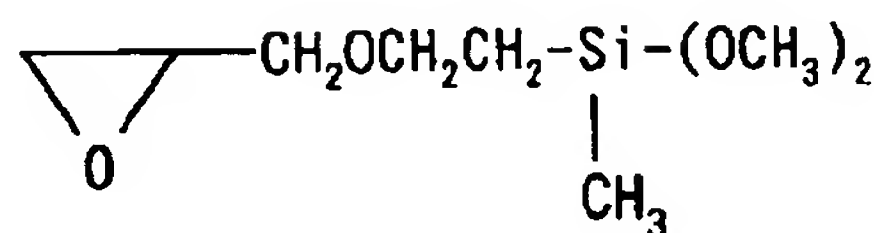
(3 8)



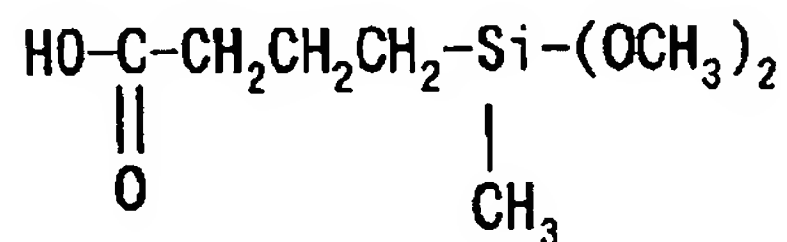
[0024]

[Formula 5]

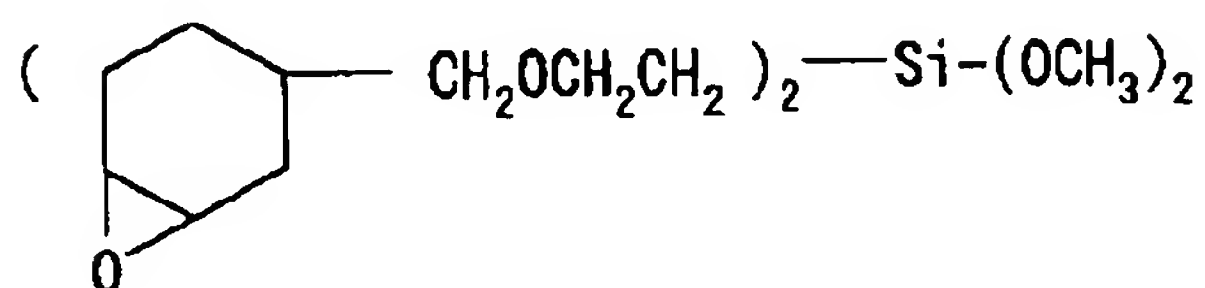
( 3 9 )



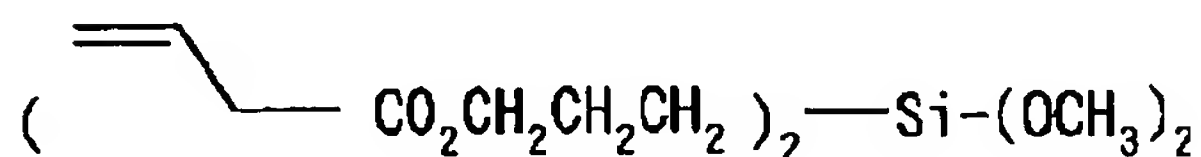
( 4 0 )



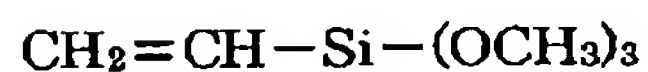
( 4 1 )



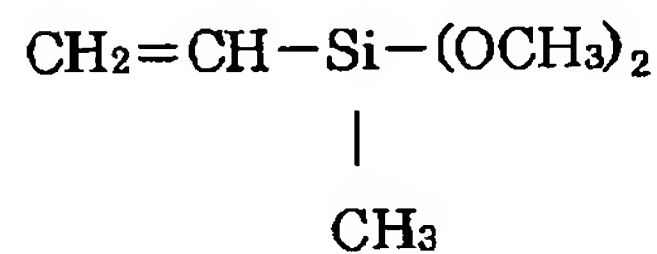
( 4 2 )



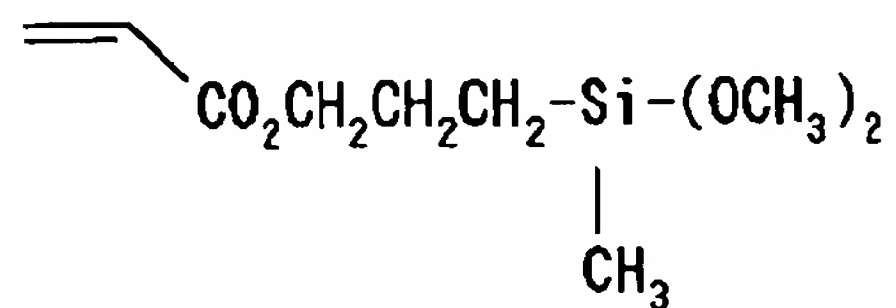
( 4 3 )



( 4 4 )



( 4 5 )

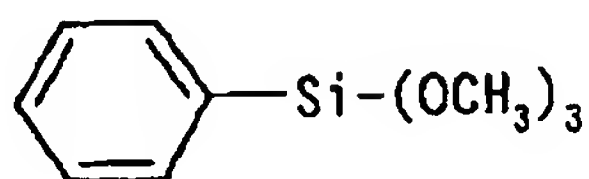


[0025]

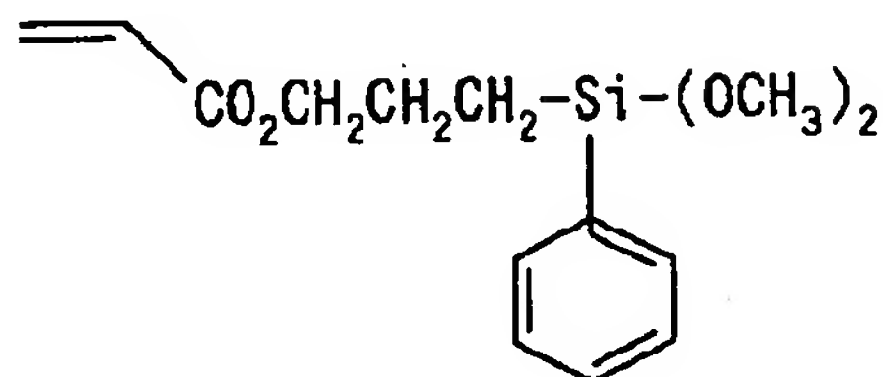
[Formula 6]



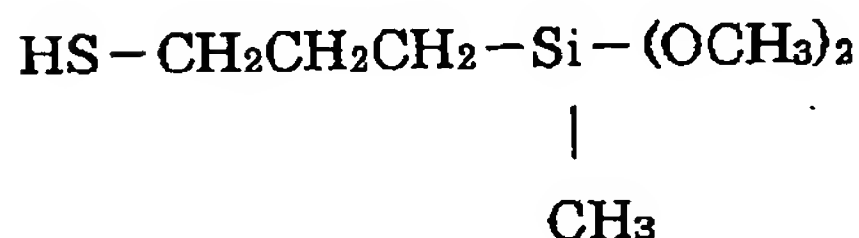
(46)



(47)



(48)



[0026] In these examples, especially (1), (12), (18), (19), etc. are desirable.

[0027] Although the compound of a general formula (1) may be used in order to perform surface treatment beforehand as a finishing agent of the non-subtlety particle of a low refractive-index layer before this layer coating liquid preparation, it is desirable to add and use into coating liquid especially in this invention at the time of this layer coating liquid preparation. as a desirable addition -- a non-subtlety particle -- receiving -- 0.5 to 1000 mass % -- more -- desirable -- five to 900 mass % -- it is 50 to 700 mass % still more preferably. As for a superfluous silane coupling agent, at this time, it is desirable to make it evaporate in process of spreading desiccation.

[0028] The low refractive-index layer of [low refractive-index layer] this invention is explained below. The refractive index of the low refractive-index layer of the acid-resisting film of this invention is lower than the refractive index of a transparence base material, and as for the refractive index of the low refractive-index layer of the acid-resisting film of this invention, 1.38-1.49 are desirable, and are in the range of 1.38-1.44 more preferably. In the case of this invention, a low refractive-index layer has non-subtlety particle maldistribution structure, but since this non-subtlety particle layer does not have a clear interface within a low refractive-index layer, the refractive index of the whole low refractive-index layer is defined by the volume average of the refractive index of a low refractive-index \*\*\*\*\* component. Moreover, the whole low refractive-index layer defines thickness. Furthermore, as for a low refractive-index layer, it is desirable to fill the following formula (I) in respect of the reduction in a reflection factor.

[0029]

$m\lambda/4 < n_1 d_1 < m\lambda/4 + 1.3$  Formula (I)

[0030] The number of m is odd [ forward ] among a formula, and it is n1. It is the refractive index of a low refractive-index layer, and d1 is the thickness (nm) of a low refractive-index layer. Moreover, lambda is wavelength and is the value of the range of 500-550nm. in addition, it means that m (forward odd number -- it is usually 1) which fills a formula (I) in the range of the above-mentioned wavelength as filling the above-mentioned formula (I) exists.

[0031] Raw materials other than the above-mentioned non-subtlety particle are explained below among the raw materials which form the low refractive-index layer of this invention.

[0032] The low refractive-index layer of this invention is formed from the mixture of a polymer with a low refractive index, or a compound and a polymer with a low refractive index. Moreover, a low refractive index can also be attained by forming in homogeneity the micro void which consists of the air or the vacuum of size below the wavelength of light as indicated by JP,9-288201,A.

[0033] A fluorine compound or a silicon compound is used as a compound with a low refractive index. A fluorine compound and a silicon compound may be used together. It is a fluorine compound preferably.

[0034] The organic permutation silicon system compound of a silicon compound expressed with the following type is desirable.

[0035] the substituent which R3 and R4 are an alkyl group, an alkenyl radical, an aryl group, or a fluoro alkyl group, respectively, and is chosen from the group which;X becomes from an alkoxy group, an alkoxy alkoxy group, a halogen atom, and an acyloxy radical among an  $R_3aR_4bSiX_4-(a+b)$  type and which can be hydrolyzed -- it is --; -- a and b are 0, 1, or 2, respectively, and a+b is 1 or 2. The alkyl group, the alkenyl radical, the aryl group, and the fluoro alkyl group may have the substituent (an example, a halogen atom, an epoxy group, amino, mercapto, metacryloxy, cyano). The hydrolysis product of the above-mentioned silicon compound may be used.

[0036] The fluorine-containing polymer which carried out the polymerization of the monomer which has a fluorine atom, and formed it as a fluorine compound used for a low refractive-index layer is desirable. It is still more desirable that a fluorine-containing polymer has a cross-linking functional group, and constructs a bridge after spreading. As the bridge formation approach, it is desirable to construct a bridge by heat or ionizing radiation. As an example of the fluorine-containing polymer of heat cross-linking, there is OPUSUTA JN7228 (a trade name, the heat cross-linking fluorine-containing polymer of a refractive index 1.42, fluorine content about 36 mass %, product made from JSR) etc. As a fluorine-containing polymer of ionizing-radiation cross-linking, the polymer which has an ethylene nature partial saturation radical in a side chain is desirable. The exposure of ionizing radiation can perform bridge formation of the polymer which has these ethylene nature partial saturation radicals. It is still more desirable when an optical radical initiator is added at this time. As an optical radical polymerization initiator, acetophenones, benzophenones, the benzoyl benzoate of MIHIRA, alpha-AMIROKI SIMM ester, tetramethylthiuram monosulfide, and thioxan tons are mentioned, for example. Especially, the optical radical polymerization initiator of an optical cleavage mold is desirable. About the optical radical polymerization initiator of an optical cleavage mold, the Ciba-Geigy Japan IRUGA cure (651,184,907) etc. is mentioned as an optical radical polymerization initiator of the optical cleavage mold of marketing indicated by the newest UV hardening technique (P.159, issuer; quantity Kazuhiro Usu, a publishing office; TECHNICAL INFORMATION INSTITUTE CO., LTD., 1991 issuance). As for a photopolymerization initiator, it is desirable to use it in the range of 0.1 – 15 mass section to the fluorine-containing polymer 100 mass section, and it is the range of 1 – 10 mass section more preferably. In addition to a photopolymerization initiator, a photosensitizer may be used. As an example of a photosensitizer, n butylamine, triethylamine, tri-n-butyl phosphine, Michler's ketone, and a thioxan ton can be mentioned. They are the approach of combining with an ionizing-radiation acid generator the polymer which has the functional group of acid-catalyst cross-linking in a side chain as another example of the fluorine-containing polymer of ionizing-radiation cross-linking and the approach of combining an ionizing-radiation base generating agent with a side chain for the polymer which has the functional group of base catalyst reactivity, and \*\*\*\*\*. The former is more desirable and an epoxy group is desirable as a functional group of acid-catalyst cross-linking. As an ionizing-radiation acid generator, a photo-oxide generating agent is desirable, and triarylsulfonium salts and diaryl iodonium salts are specifically desirable. As for a photo-oxide generating agent, it is desirable to use it in the range of 0.1 – 15 mass section to the fluorine-containing polymer 100 mass section, and it is the range of 1 – 10 mass section more preferably. Light is desirable although UV, light, an electron ray, a radiation, etc. can be used as ionizing radiation. UV is desirable also in light. As the light source of UV, a metal halide lamp, a high-pressure mercury lamp, etc. are desirable, and a metal halide lamp is more desirable. unless the illuminance and dose of UV have an adverse effect to the base -- as large the one as possible -- desirable -- illuminance:50 – 1000 mW/cm<sup>2</sup> and dose:200 – 1000 mJ/cm<sup>2</sup> desirable -- more -- desirable -- illuminance:150 – 600 mW/cm<sup>2</sup> and dose:250 – 900 mJ/cm<sup>2</sup> it is .

[0037] It is desirable to have 90–120 degrees of contact angles over a dynamic friction

coefficient 0.03 to 0.15 and water as physical properties of a fluorine-containing polymer.

[0038] as the example of a monomeric unit of having a fluorine atom -- the parts of for example, fluoro olefins and acrylic acids (for example, fluoro ethylene, vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, hexafluoro ethylene, hexafluoropropylene, perfluoro -2, the 2-dimethyl -1, 3-JIOKI SOL, etc.) (meta), or full fluorination alkyl ester derivatives (for example, bis-coat 6FM (product made from the Osaka organic chemistry), M-2020, etc. (Daikin make)) -- they are perfect or partial fluorination vinyl ether. The acrylate monomers (for example, (meta), an acrylic acid, methylol (meta) acrylate, hydroxyalkyl (meta) acrylate, allyl compound acrylate, etc.) which have others, a carboxyl group and hydroxyl, an amino group, a sulfonic group, etc. (meta) are mentioned to intramolecular like glycidyl methacrylate as a monomer for cross-linking radical grant. [ monomer / which has a cross-linking functional group beforehand (meta) / acrylate ] It is known by JP,10-25388,A and JP,10-147739,A that the latter can introduce the structure of cross linkage after copolymerization.

[0039] Moreover, a copolymer with the monomer which does not contain not only the polymer that makes the above-mentioned fluorine-containing monomer a configuration unit but a fluorine atom may be used. the monomeric unit which can be used together -- especially -- definition -- there is nothing -- for example, olefins (ethylene --) acrylic ester (a methyl acrylate --), such as a propylene, an isoprene, a vinyl chloride, and a vinylidene chloride A methyl acrylate, an ethyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, methacrylic ester (a methyl methacrylate and ethyl methacrylate --) a styrene derivative (styrene --), such as methacrylic-acid butyl and ethylene glycol dimethacrylate Vinyl ether (methyl vinyl ether etc.), such as a divinylbenzene, vinyltoluene, and alpha methyl styrene Vinyl ester, acrylamides (vinyl acetate, propionic-acid vinyl, cinnamic acid vinyl, etc.), methacrylamide (N-tert butyl acrylamide, N-cyclohexyl acrylamide, etc.), an acrylonitrile derivative, etc. can be mentioned.

[0040] As a solvent presentation of the coating liquid used in order to form the low refractive-index layer concerning this invention, any of independent and mixing are sufficient. Since nonuniformity will arise in spreading thickness and a reflection factor will become high if the rate of drying of a solvent becomes slow too much when it has an anti-glare layer in a lower layer, it is desirable that the boiling point is [ a solvent 100 degrees C or less ] 50 - 100%, and it is 90 - 100% more preferably 80 to 100%.

[0041] The boiling point as a solvent 100 degrees C or less, for example A hexane (68.7 degrees C of boiling points), Hydrocarbons, such as a heptane (98.4), a cyclohexane (80.7), and benzene (80.1) Dichloromethane (39.8), chloroform (61.2), a carbon tetrachloride (76.8), Halogenated hydrocarbon, such as 1,2-dichloroethane (83.5) and a trichloroethylene (87.2) Diethylether (34.6), diisopropyl ether (68.5), Ether, such as dipropyl ether (90.5) and a tetrahydrofuran (66), An ethyl formate (54.2), methyl acetate (57.8), ethyl acetate (77.1), Ester, such as isopropyl acetate (89), an acetone (56.1), Ketones, such as 2-butanone (= methyl ethyl ketone, 79.6) There are cyano compounds, such as alcohols, such as a methanol (64.5), ethanol (78.3), 2-propanol (82.4), and 1-propanol (97.2), an acetonitrile (81.6), and propionitrile (97.4), a carbon disulfide (46.2), etc. Among these, ketones and ester are ketones desirable especially preferably. Especially in ketones, 2-butanone is desirable. As the above solvent, the boiling point 100 degrees C, for example An octane (125.7), Toluene (110.6), a xylene (138), tetrachloroethylene (121.2), A chlorobenzene (131.7), dioxane (101.3), dibutyl ether (142.4), Isobutyl acetate (118), a cyclohexanone (155.7), 2-methyl-4-pentanone (it MIBK(s)) [ = ] 115.9, 1-butanol (117.7), and N,N-dimethylformamide (153), There are N,N-dimethylacetamide (166), dimethyl sulfoxide (189), etc. desirable -- a cyclohexanone and 2-methyl-4-pentanone -- it comes out.

[0042] The coating liquid for low refractive-index layers of this invention is prepared by diluting with the solvent of a presentation of the above-mentioned [ the low refractive-index layer component concerning this invention ]. Although it is desirable to be suitably adjusted in consideration of the viscosity of coating liquid, the specific gravity of a low refractive-index layer raw material, etc. as for coating liquid concentration, its 0.1 - 20 mass % is desirable, and it is one to 10 mass % more preferably.

[0043] The acid-resisting film of [anti-glare layer] this invention can prepare the anti-glare layer which has detailed irregularity in a front face rather than a low refractive-index layer at a lower



layer if needed. Moreover, a smooth rebound ace court layer can be prepared in the lower layer of an anti-dazzle property rebound ace court layer if needed.

[0044] It is desirable to add a non-subtlety particle on each class in order to raise film reinforcement with the acid-resisting film of this invention. even if the non-subtlety particle added on each class is the same respectively, they may differ, and it is desirable a class, an addition, and that \*\* proper accommodation is carried out according to requirements, such as a refractive index of each class, film reinforcement, thickness, and spreading nature. Especially the non-subtlety particle shape used for this invention has [ the shape of a ball ] more desirable dispersibility well, although it is not restricted and both a globular shape, tabular, fibrous a cylinder an infinite form hollow, etc. are used preferably. Moreover, although not restricted especially about the class of non-subtlety particle, either, it is desirable that an amorphous thing is used preferably and consists of an oxide, a nitride, a metaled sulfide, or a metaled halogenide, and especially a metallic oxide is desirable. As a metal atom, Na, K, Mg, calcium, Ba, aluminum, Zn, Fe, Cu, Ti, Sn, In, W, Y, Sb, Mn, Ga, V, Nb, Ta, Ag, Si, B, Bi, Mo, Ce, Cd, Be, Pb, nickel, etc. are mentioned. In order to obtain the transparent hardening film, 0.001-0.1 micrometers of mean particle diameter of a non-subtlety particle are 0.001-0.06 micrometers still more preferably preferably [ considering as the value within the limits of 0.001-0.2 micrometers ], and more preferably. Here, the mean particle diameter of a particle is measured by the Coulter counter.

[0045] Although especially the operation of the non-subtlety particle in this invention is not restricted, it can also be used in the condition of could use it by dryness or, for example, having distributed to water or an organic solvent. In this invention, it is also desirable to use a distributed stabilizing agent together in order to control condensation of a non-subtlety particle, and sedimentation. As a distributed stabilizing agent, a silane coupling agent, titanium coupling agents also including polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, a cellulosic, a polyamide, phosphoric ester, a polyether, a surface active agent, and the compound of a general formula (1), etc. can be used. Since the coat after a silane coupling agent hardening is especially strong, it is desirable. Although especially the addition of the silane coupling agent as a distributed stabilizing agent is not restricted, it is desirable to consider as the value more than 1 mass section to the non-subtlety particle 100 mass section for example. Moreover, latter one is more desirable although the approach of hydrolyzing and condensing further can be taken after not restricting especially the addition approach of a distributed stabilizing agent, and also being able to add what was hydrolyzed beforehand or mixing the silane coupling agent and non-subtlety particle which are a distributed stabilizing agent. Moreover, as for the compound of a general formula (1), it is still more desirable besides being used as a distributed stabilizing agent of an inorganic filler to use also as an additive at the time of coating liquid preparation as a part of binder constituent of each class.

[0046] The anti-dazzle property rebound ace court layer of this invention is explained below. the non-subtlety particle for the mat particle for giving a binder for an anti-dazzle property rebound ace court layer giving rebound ace court nature and anti-dazzle property and a raise in a refractive index, bridge formation shrinkproofing, and high-intensity-izing -- since -- it is formed. It is desirable that it is the polymer which has a saturated hydrocarbon chain or a polyether chain as a principal chain as a binder, and it is still more desirable that it is the polymer which has a saturated hydrocarbon chain as a principal chain. Moreover, as for a binder polymer, it is desirable to have the structure of cross linkage. As a binder polymer which has a saturated hydrocarbon chain as a principal chain, the polymer of an ethylene nature partial saturation monomer is desirable. As a binder polymer which has a saturated hydrocarbon chain as a principal chain, and has the structure of cross linkage, the polymer (\*\*) of the monomer which has two or more ethylene nature partial saturation radicals is desirable. In order to make it a high refractive index, it is desirable that at least one sort of atoms chosen from an aromatic series ring, halogen atoms other than a fluorine, the sulfur atom, the Lynn atom, and the nitrogen atom into the structure of this monomer are included.

[0047] As a monomer which has two or more ethylene nature partial saturation radicals the ester (an example and ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate --) of polyhydric alcohol and an acrylic acid (meta) 1, 4-JIKURO hexane diacrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, Pen



TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Trimethylolethane tri(metha)acrylate, dipentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, Dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, pentaerythritol hexa (meta) acrylate, 1, 2, 3-cyclohexane tetra-methacrylate, polyurethane polyacrylate, polyester polyacrylate, vinylbenzene, and its derivative (an example --) 1, 4-divinylbenzene, 4-vinyl benzoic-acid-2-acryloyl ethyl ester, 1, 4-divinyl cyclohexanone, a vinyl sulfone (an example, divinyl sulfone), acrylamide (an example, methylenebis acrylamide), and methacrylamide are mentioned. Two or more sorts of above-mentioned monomers may be used together.

[0048] As an example of a high refractive-index monomer, a bis(4-methacryloyl thiophenyl) sulfide, vinyl naphthalene, a vinyl phenyl sulfide, a 4-meta-chestnut ROKISHI phenyl-4'-methoxyphenyl thioether, etc. are mentioned. Two or more sorts of these monomers may be used together.

[0049] An exposure or heating of ionizing radiation can perform the polymerization of the monomer which has these ethylene nature partial saturation radicals under existence of an optical radical initiator or a heat radical initiator. Therefore, the coating liquid containing the monomer which has an ethylene nature partial saturation radical, an optical radical initiator or a heat radical initiator, a mat particle, and an inorganic filler is prepared, it can harden by the polymerization reaction according this coating liquid to after [ spreading ] ionizing radiation, or heat to a transparence base material top, and an anti-dazzle property acid-resisting film can be formed. As an optical radical polymerization initiator, acetophenones, benzophenones, the benzoyl benzoate of MIHIRA, alpha-AMIROKI SIMM ester, tetramethylthiuram monosulfide, and thioxan tons are mentioned, for example. Especially, the optical radical polymerization initiator of an optical cleavage mold is desirable. The optical radical polymerization initiator of an optical cleavage mold is indicated by the newest UV hardening technique (P.159, issuer; quantity Kazuhiro Usu, a publishing office; TECHNICAL INFORMATION INSTITUTE CO., LTD., 1991 issuance). As an optical radical polymerization initiator of a commercial optical cleavage mold, the Ciba-Geigy Japan IRUGA cure (651,184,907) etc. is mentioned. As for a photopolymerization initiator, it is desirable to use it in the range of 0.1 - 15 mass section to the polyfunctional monomer 100 mass section, and it is the range of 1 - 10 mass section more preferably. In addition to a photopolymerization initiator, a photosensitizer may be used. As an example of a photosensitizer, n butylamine, triethylamine, tri-n-butyl phosphine, Michler's ketone, and a thioxan ton can be mentioned.

[0050] The polymer which has a polyether as a principal chain has the desirable ring-opening-polymerization object of a polyfunctional EPO SHIKISHI compound. An exposure or heating of ionizing radiation can perform ring opening polymerization of a polyfunctional EPOSHIKI compound under existence of a photo-oxide generating agent or a heat acid generator. Therefore, the coating liquid containing a polyfunctional EPO SHIKISHI compound, a photo-oxide generating agent or a heat acid generator, a mat particle, and an inorganic filler is prepared, it can harden by the polymerization reaction according this coating liquid to after [ spreading ] ionizing radiation, or heat to a transparence base material top, and an anti-dazzle property acid-resisting film can be formed.

[0051] A cross-linking functional group may be introduced into a polymer using the monomer of the monomer which has two or more ethylene nature partial saturation radicals which is instead alike or has a cross-linking functional group in addition to it, and the structure of cross linkage may be introduced into a binder polymer by the reaction of this cross-linking functional group. An isocyanate radical, an epoxy group, an aziridine radical, an oxazoline radical, an aldehyde group, a carbonyl group, a hydrazine radical, a carboxyl group, a methylol radical, and an activity methylene group are contained in the example of a cross-linking functional group. A metal alkoxide like a vinyl sulfonic acid, an acid anhydride, a cyanoacrylate derivative, a melamine, the etherification methylol, ester and urethane, and a tetramethoxy silane can also be used as a monomer for introducing the structure of cross linkage. Like a block isocyanate radical, the functional group which shows cross-linking as a result of a decomposition reaction may be used. That is, even if a cross-linking functional group does not immediately show a reaction in this invention, reactivity may be shown as a result of decomposing. The binder polymer which has

these cross-linking functional group can form the structure of cross linkage by heating after spreading.

[0052] In an anti-dazzle property rebound ace court layer, a 1.5–7.0-micrometer mat particle, for example, the particle of an inorganic compound, or a resin particle contains [ mean particle diameter ] more preferably 1–10-micrometer 0.3–20 micrometers for the object of anti-dazzle property grant. If too large, surface texture will get worse, and if a mat particle is too small, the anti-glare effect of it will be lost. As an example of the above-mentioned mat particle, it is a silica particle and TiO<sub>2</sub>, for example. The particle of inorganic compounds, such as a particle; resin particles, such as a bridge formation acrylic particle, a bridge formation styrene particle, a melamine resin particle, and a benzoguanamine resin particle, are mentioned preferably. A bridge formation styrene particle is desirable especially. Either a real ball or an infinite form can be used for the configuration of a mat particle. Moreover, two or more sorts of different mat particles may be used together and used. the mat particle weight in the anti-dazzle property rebound ace court layer in which the above-mentioned mat particle was formed -- desirable -- 10 – 1000 mg/m<sup>2</sup> -- more -- desirable -- 30 – 100 mg/m<sup>2</sup> It contains in an anti-dazzle property rebound ace court layer so that it may become. Moreover, especially a desirable mode is a mode in which the larger bridge formation styrene particle of particle size than 1/2 of the thickness of an anti-dazzle property rebound ace court layer occupies this 40 – 100% of whole bridge formation styrene particle, using a bridge formation styrene particle as a mat particle. Here, the particle size distribution of a mat particle are measured by the Coulter counter method, and convert the measured distribution into particle number distribution.

[0053] In order to raise the refractive index of a layer to an anti-dazzle property rebound ace court layer, it is desirable that consist of an oxide of at least one sort of metals chosen from the inside of titanium, a zirconium, aluminum, an indium, zinc, tin, and antimony in addition to the above-mentioned mat particle, and the non-subtlety particle 0.2 micrometers or less of 0.1 micrometers or less of whose mean particle diameter are 0.06 micrometers or less more preferably contains. Moreover, in order to maintain the refractive index of a layer at eye the low one in the anti-dazzle property rebound ace court layer which used the high refractive-index mat particle for reverse in order to enlarge a refractive-index difference with a mat particle, it is also desirable to use the oxide of silicon. A desirable particle size is the same as the above-mentioned non-subtlety particle. as the example of the non-subtlety particle used for an anti-dazzle property rebound ace court layer -- TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, aluminum 2O<sub>3</sub>, In 2O<sub>3</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, Sb 2O<sub>3</sub>, and ITO and SiO<sub>2</sub> etc. -- it is mentioned. TiO<sub>2</sub> And ZrO<sub>2</sub> It is desirable especially in respect of a raise in a refractive index. As for this non-subtlety particle, it is also desirable to silane-coupling-process or titanium coupling process a front face, and the finishing agent which has the functional group which can react to a particle front face with a binder kind is used preferably. It is desirable that it is 10 – 90% of the total mass of an anti-dazzle property rebound ace court layer, it is 20 – 80% more preferably, and the addition of these non-subtlety particles is 30 – 75% especially preferably. In addition, since such a particle has a particle size sufficiently smaller than the wavelength of light, dispersion does not arise, but the dispersing element which this particle distributed to the binder polymer is optically served as uniform matter.

[0054] As for the refractive index of the sum total of the binder of the anti-dazzle property rebound ace court layer of this invention, and the mixture of a non-subtlety particle, it is desirable that it is 1.48–2.00, and it is 1.57–2.00 preferably [ it is more desirable and ] to 1.50–2.00, and a pan. If the refractive index of the binder of an anti-dazzle property rebound ace court layer is too low, the acid-resisting effectiveness will get worse, and if too high, the tint of the reflected light will get worse. What is necessary is just to choose suitably the class and amount rate of a binder and a non-subtlety particle, in order to make a refractive index into the above-mentioned range. It can know beforehand how it will choose easily experimentally.

[0055] Especially the anti-dazzle property rebound ace court layer of this invention contains which surfactant of a fluorine system and a silicone system, or its both in the spreading constituent for anti-glare layer formation, in order to secure field-like homogeneity, such as spreading nonuniformity, desiccation nonuniformity, and a point defect. In a smaller addition, since the effectiveness of improving field-like failure of the spreading nonuniformity of the anti-

dazzle property acid-resisting film of this invention, desiccation nonuniformity, a point defect, etc. shows up, especially the surfactant of a fluorine system is used preferably. As a desirable example of the surfactant of a fluorine system, perfluoroalkyl radical content oligomer, such as perfluoroalkyl sulfonic-acid amide group content Nonion of the Fluorad FC-431 grade by the three em company, the Dainippon Ink fuck [ megger ] F-171, F-172, F-173, and F-176PF, etc. is mentioned. The poly dimethylsiloxane to which the end of a side chain or a principal chain denaturalized by various kinds of substituents, such as oligomer, such as ethylene glycol and propylene glycol, as a surface active agent of a silicone system is mentioned.

[0056] However, by using the above surfactants, when the functional group which has the functional group and/or Si atom which contain F atom on an anti-glare layer front face segregates, the surface energy of an anti-glare layer falls and the overcoat of the low refractive-index layer is carried out on the above-mentioned anti-glare layer, the problem on which acid resistibility ability gets worse arises. Since the wettability of the spreading constituent used in order to form a low refractive-index layer gets worse, this is presumed for undetectable minute nonuniformity to get worse by viewing of the thickness of a low refractive-index layer. In order to solve such a problem, by adjusting the structure and the addition of a surfactant of a fluorine system and/or a silicone system Preferably the surface energy of an anti-glare layer to  $25 \text{ mN-m}^{-1}$  -  $70 \text{ mN-m}^{-1}$  It found out that it was effective to control more preferably to  $35 \text{ mN-m}^{-1}$  -  $70 \text{ mN-m}^{-1}$ , and it was effective that 50 to 100 percent by mass shall have the boiling point 100 degrees C or less for the spreading solvent of a low refractive-index layer so that it may mention later further. Moreover, in order to realize the above surface energy, it is, It is required for Si/C whose F/C which is the ratio of the peak of the fluorine atom origin and the peak of the carbon atom origin measured by X-ray photoelectron spectroscopy is the ratio of the peak of 0.40 or less and the silicon atom origin and the peak of the carbon atom origin to be 0.30 or less.

[0057] The thickness of an anti-dazzle property rebound ace court layer has desirable 1-10 micrometers, and its 1.2-6 micrometers are more desirable.

[0058] When the acid-resisting film of [rebound ace court layer] this invention has an anti-dazzle property rebound ace court layer, the so-called smooth rebound ace court layer which does not have anti-dazzle property for the object of the improvement in film on the strength further is also used preferably, and is painted between a transparence base material and an anti-dazzle property rebound ace court layer. Moreover, in the acid-resisting film of this invention, also when anti-dazzle property is unnecessary, a smooth rebound ace court layer is used. Except not using the mat particle for anti-dazzle property grant, the raw material used for a smooth rebound ace court layer is the same as that of what was mentioned in the above-mentioned anti-dazzle property rebound ace court layer, and is preferably formed from a binder and a non-subtlety particle. As a non-subtlety particle, a silica and an alumina are desirable in respect of reinforcement and versatility, and especially a silica is desirable in the smooth rebound ace court layer of this invention. Moreover, as for this non-subtlety particle, it is desirable to carry out silane coupling processing of the front face, and the finishing agent which has the functional group which can react to a particle front face with a binder kind is used preferably. It is desirable that it is 10 - 90% of the total mass of a rebound ace court layer, it is 20 - 80% more preferably, and the addition of these non-subtlety particles is 30 - 75% especially preferably. The thickness of a smooth rebound ace court layer has desirable 1-10 micrometers, and its 1.2-6 micrometers are more desirable.

[0059] As for the refractive index of a [high and medium refractive index layer] high refractive-index layer, it is desirable that it is 1.65-2.40, and it is still more desirable that it is 1.70-2.20.

The refractive index of a medium refractive index layer is adjusted so that it may become a value between the refractive index of a low refractive-index layer, and the refractive index of a high refractive-index layer, and it is desirable that it is 1.55-1.80. As for Hayes of a high refractive-index layer and a medium refractive index layer, it is desirable that it is 3% or less.

[0060] Drawing 5 is the sectional view showing typically the lamination of the protection film for polarizing plates which has the outstanding acid resistibility ability. In the mode shown in drawing 5, the transparence base material 1, the high refractive-index layer 5, and the low refractive-



index layer 2 have the refractive index with which are satisfied of the following relation. The refractive index of the refractive-index > low refractive-index layer of the refractive-index > transparence base material 1 of the high refractive-index layer 5 [0061] A high refractive-index layer is desirable at the point that the following formula (II) and a low refractive-index layer can produce the acid-resisting film which has the acid resistibility ability in which it was further excellent to satisfy the following formula (III), respectively as indicated by JP,59-50401,A by lamination like drawing 5 .

[0062]

$(n\lambda/4) \times 0.7 < n_2 d_2 < (n\lambda/4) \times 1.3$  Formula (II)

[0063] n is a forward integer (generally 1, 2, or 3) among a formula (II), and it is n<sub>2</sub>. It is the refractive index of a high refractive-index layer, and is d<sub>2</sub>. It is the thickness (nm) of a high refractive-index layer. lambda is the wavelength of a visible ray and is the value of the range of 380-680 (nm).

[0064]

$(h\lambda/4) \times 0.7 < n_3 d_3 < (h\lambda/4) \times 1.3$  Formula (III)

[0065] The number of h is odd [ forward ] (generally 1) among a formula (III), and it is n<sub>3</sub>. It is the refractive index of a low refractive-index layer, and is d<sub>3</sub>. It is the thickness (nm) of a low refractive-index layer. lambda is the wavelength of a visible ray and is the value of the range of 380-680 (nm). in addition, it means that n (the forward integer -- it is generally 1, 2, or 3) and h (the forward odd number -- it is generally 1) which fill a formula (II) in the range of each above-mentioned wavelength like the case of a formula (I) as filling the above-mentioned formula (II) and a formula (III) exist. The same is said of following and formula (IV)- (IX).

[0066] The mode shown in drawing 6 has the lamination of the sequence of the transparence base material 1, the rebound ace court layer 4, a medium refractive index layer 6, the high refractive-index layer 5, and the low refractive-index layer 2. The transparence base material 1, a medium refractive index layer 6, the high refractive-index layer 5, and the low refractive-index layer 2 have the refractive index with which are satisfied of the following relation. high -- a refractive index -- a layer -- five -- a refractive index -- > -- a medium refractive index layer -- six -- a refractive index -- > -- transparence -- a base material -- one -- a refractive index -- > -- low -- a refractive index -- a layer -- two -- a refractive index -- drawing 6 -- like -- lamination -- \*\*\*\* -- JP,59-50401,A -- indicating -- having -- \*\*\*\* -- as -- a medium refractive index layer -- the following -- a formula -- (-- IV --) -- high -- a refractive index -- a layer -- the following -- a formula -- (-- V --) -- low -- a refractive index -- a layer -- the following -- a formula -- (-- VI --) -- respectively -- being satisfied -- things -- more -- having excelled -- acid resistibility -- ability -- having -- acid resisting -- a film -- being producible -- a point -- being desirable .

[0067]

$(i\lambda/4) \times 0.7 < n_4 d_4 < (i\lambda/4) \times 1.3$  Formula (IV)

[0068] i is a forward integer (generally 1, 2, or 3) among a formula (IV), and it is n<sub>4</sub>. It is the refractive index of a medium refractive index layer, and is d<sub>4</sub>. It is the thickness (nm) of a medium refractive index layer. lambda is the wavelength of a visible ray and is the value of the range of 380-680 (nm).

[0069]

$(j\lambda/4) \times 0.7 < n_5 d_5 < (j\lambda/4) \times 1.3$  Formula (V)

[0070] j is a forward integer (generally 1, 2, or 3) among a formula (V), and it is n<sub>5</sub>. It is the refractive index of a high refractive-index layer, and is d<sub>5</sub>. It is the thickness (nm) of a high refractive-index layer. lambda is the wavelength of a visible ray and is the value of the range of 380-680 (nm).

[0071]

$(k\lambda/4) \times 0.7 < n_6 d_6 < (k\lambda/4) \times 1.3$  Formula (VI)

[0072] The number of k is odd [ forward ] (generally 1) among a formula (VI), and it is n<sub>6</sub>. It is the refractive index of a low refractive-index layer, and is d<sub>6</sub>. It is the thickness (nm) of a low refractive-index layer. lambda is the wavelength of a visible ray and is the value of the range of 380-680 (nm). In lamination like drawing 6 , it is especially desirable that the following formula



(VIII) and a low refractive-index layer satisfy [ a medium refractive index layer / the following formula (VII) and a high refractive-index layer ] the following formula (IX), respectively. Here, for  $\lambda$ , 500nm and  $i$  are [ 2 and  $k$  of 1 and  $j$  ] 1.

[0073]

$(i\lambda/4) \times 0.80 < n_4 d_4 < (i\lambda/4) \times 1.00$  Formula (VII)

[0074]

$(j\lambda/4) \times 0.75 < n_5 d_5 < (j\lambda/4) \times 0.95$  Formula (VIII)

[0075]

$(k\lambda/4) \times 0.95 < n_6 d_6 < (k\lambda/4) \times 1.05$  Formula (IX)

[0076] In addition, the high refractive index indicated here, medium refractive index, and a low refractive index mean the height of the relative refractive index between layers. It is also desirable in a rebound ace court layer, a medium refractive index layer, and a high refractive-index layer to produce the anti-dazzle property acid-resisting film which is made to contain the particle whose mean particle diameter is 0.2–10 micrometers, and has an anti-dazzle function.

[0077] As for a medium refractive index layer and a high refractive-index layer, it is desirable to form using a polymer with a comparatively high refractive index. The polyurethane obtained at the reaction of polystyrene, a styrene copolymer, a polycarbonate, melamine resin, phenol resin, an epoxy resin and annular (alicyclic or aromatic series) isocyanate, and polyol is contained in the example of a polymer with a high refractive index. The polymer which has other annular (aromatic series, heterocycle type, alicyclic) radicals, and the polymer which has halogen atoms other than a fluorine as substituents also have a high refractive index. A polymer may be formed by the polymerization reaction of the monomer which introduced the double bond and enabled radical hardening.

[0078] A non-subtlety particle with a high refractive index may be distributed in the above-mentioned monomer, an initiator, the silicon compound by which the organic permutation was carried out, or the above-mentioned polymer. As a non-subtlety particle, a metaled (an example, aluminum, titanium, a zirconium, antimony) oxide is desirable. When using a monomer and an initiator, it is stiffening a monomer by the polymerization reaction by ionizing radiation or heat after spreading, and the medium refractive index layer and high refractive-index layer which are excellent in damage resistance or adhesion can be formed. As for the mean particle diameter of a non-subtlety particle, it is desirable that it is 0.01–0.1 micrometers.

[0079] From the organometallic compound which has coat organization potency, a high refractive-index layer or a medium refractive index layer may be formed. It can distribute to a suitable medium or the liquefied thing of an organometallic compound is desirable. the example of an organometallic compound -- metal alcoholate (an example and titanium tetra-ethoxide --) Titanium tetra--i-propoxide, titanium tetra--n-propoxide, Titanium tetra--n-butoxide, titanium tetra--sec-butoxide, Titanium tetra--tert-butoxide, aluminum NIUMUTORI ethoxide, Aluminum tree i-propoxide, aluminum tributoxide, Anti MONTORI ethoxide, antimony tributoxide, zirconium tetra-ethoxide, Zirconium tetra--i-propoxide, zirconium tetra--n-propoxide, Zirconium tetra--n-butoxide, zirconium tetra--sec-butoxide, zirconium tetra--tert-butoxide and a chelate compound (an example --) G isopropoxy titanium bisacetylacetonate, G butoxy titanium bisacetylacetonate, G ethoxy titanium bisacetylacetonate, a bis-acetylacetone zirconium, Aluminum acetylacetonate, aluminum di-n-btoxide monoethylacetoacetate, The activity inorganic polymer which uses aluminum di-i-propoxydemonomethylacetoacetate, tree n-butoxide zirconium monoethyl acetoacetate, an organic-acid salt (an example, zirconyl ammonium carbonate), and a zirconium as a principal component is contained.

[0080] A damp proof course, an antistatic layer, and a protective layer may be further prepared in an acid-resisting film. It is desirable to prepare a protective layer on a low refractive-index layer especially. A protective layer functions as a slipping layer or a dirt prevention layer. the example of the slipping agent used for a slipping layer -- polyorganosiloxane (an example and poly dimethylsiloxane --) The poly diethyl siloxane, a poly diphenyl siloxane, a poly methylphenyl siloxane, alkyl denaturation poly dimethylsiloxane and a natural wax (an example and carnauba wax --) A candelilla wax, jojoba oil, a rice wax, haze wax, the beeswax, lanolin, a spermaceti, a montan wax, and a petroleum wax (an example and paraffin wax --) a micro crystallin wax and a

synthetic wax (an example and polyethylene wax --) the Fischer Tropsch wax and a high-class fat fatty-acid amide (an example --) Stear RAMIDO, olein amide, N, and N'-methylenebis steer RAMIDO, higher-fatty-acid ester (an example, methyl stearate, and butyl stearate --) glycerol monostearate, sorbitan monooleate, and a higher-fatty-acid metal salt (an example --) Zinc stearate and a fluorine content polymer (an example, a perfluoro principal chain mold perfluoro polyether, a perfluoro side-chain mold perfluoro polyether, an alcoholic denaturation perfluoro polyether, isocyanate denaturation perfluoro polyether) are contained. In a dirt prevention layer, a fluorine-containing hydrophobic compound (an example, a fluorine-containing polymer, a fluorine-containing surfactant, fluorine-containing oil) is added. In order to make it protection layer thickness not influence an acid-resisting function, it is desirable that it is 0.02 micrometers or less, and it is still more desirable in it being 0.01 micrometers or less.

[0081] As a transparence base material of the acid-resisting film of [transparence base material] this invention, it is desirable to use a plastic film. As a polymer which forms a plastic film, cellulose ester (an example, triacetyl cellulose, diacetyl cellulose, typically Fuji Photo Film TAC-TD80 U, TD80 UF etc.), a polyamide, a polycarbonate, polyester (an example, polyethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate), polystyrene, polyolefine, norbornene system resin (ATON: a trade name, product made from JSR), amorphous polyolefine (ZEONEKKUSU: a trade name, Nippon Zeon Co., Ltd. make), etc. are mentioned. Among these, triacetyl cellulose, polyethylene terephthalate, and polyethylenenaphthalate \*\* is desirable, and especially triacetyl cellulose (refractive index: 1.49) is desirable.

[0082] When using the acid-resisting film of this invention for a liquid crystal display, it carries out preparing an adhesive layer in one side etc., and arranges to the outermost surface of a display. Since triacetyl cellulose is used as a protection film which protects the polarization layer of a polarizing plate when this transparence base material is triacetyl cellulose, it is desirable on cost to use the acid-resisting film of this invention for a protection film as it is.

[0083] A triacetyl cellulose film has the desirable triacetyl cellulose film which produced the triacetyl cellulose dope which adjusted triacetyl cellulose by dissolving in a solvent by which flow casting approach of monolayer flow casting and two or more layer co-casting. The triacetyl cellulose film which produced triacetyl cellulose from a viewpoint of environmental protection especially using the triacetyl cellulose dope adjusted by dissolving dichloromethane in the solvent which is not included substantially with the cold melting method or the elevated-temperature solution process is desirable. The triacetyl cellulose film of a monolayer is produced by the drum flow casting currently indicated by JP,7-11055,A of a open patent official report etc., or band flow casting, and the triacetyl cellulose film which consists of two or more latter layers is produced by the so-called co-casting method currently indicated by JP,61-94725,A of a open patent official report, JP,62-43846,B, etc.

[0084] A raw material flake For example, halogenated hydrocarbon (dichloromethane etc.) alcohols and ester (a methanol, ethanol, butanol, etc.) (methyl formate --) Methyl acetate etc. is dissolved with solvents, such as ether (dioxane, dioxolane, diethylether, etc.). The solution (a dope is called) which added various kinds of additives, such as a plasticizer, an ultraviolet ray absorbent, a degradation inhibitor, a slipping agent, and an exfoliation accelerator, to this if needed is cast with a dope supply means (a die is called) on the base material which consists of level-type an endless metal belt or the rotating endless drum. If it is a monolayer, monolayer flow casting of the single dope will be carried out, if it is two or more layers, co-casting of the low concentration dope will be carried out to the both sides of a high-concentration cellulose ester dope, the film which it is on a base material and with which extent desiccation was carried out and rigidity was given is exfoliated from a base material, subsequently a dryer part is passed with various kinds of conveyance means, and a solvent is removed.

[0085] As above solvents for dissolving triacetyl cellulose, dichloromethane is typical. However, as for a solvent, in the viewpoint of earth environment or work environment, it is desirable that halogenated hydrocarbon, such as dichloromethane, is not included substantially. It means that the rate of the halogenated hydrocarbon in an organic solvent is under 5 mass % (preferably under 2 mass %) with "it does not contain substantially." When adjusting the dope of triacetyl cellulose using the solvent which does not contain dichloromethane etc. substantially, it is

desirable to use a special solution process which is mentioned later.

[0086] A primary method is called a cooling solution process and explained below. It adds gradually, agitating triacetyl cellulose in a solvent first at the temperature near a room temperature (−10–40 degrees C). Next, mixture is cooled at −100--10 degree C (preferably − 80–−10 degrees C, still more preferably − 50– −20 degrees C, most preferably − 50– −30 degrees C). Cooling can be carried out in for example, a dry ice methanol bath (−75 degrees C) or the cooled diethylene-glycol solution (−30--20 degree C). Thus, if it cools, the mixture of triacetyl cellulose and a solvent will be solidified. Furthermore, if this is warmed at 0–200 degrees C (preferably 0–150 degrees C, still more preferably 0–120 degrees C, most preferably 0–50 degrees C), it will become the solution with which triacetyl cellulose flows in a solvent. It may also be good to leave it in a room temperature, it may be taking a hot bath, and may warm temperature up.

[0087] The second approach is called an elevated-temperature solution process, and is explained below. It adds gradually, agitating triacetyl cellulose in a solvent first at the temperature near a room temperature (−10–40 degrees C). As for the triacetyl cellulose solution of this invention, it is desirable to add triacetyl cellulose and to make it swell beforehand in the partially aromatic solvent containing various solvents. In this method, although below 30 mass % of the dissolution concentration of triacetyl cellulose is desirable, it is desirable from the point of the drying efficiency at the time of film film production that it is high concentration if possible. Next, organic solvent mixed liquor is heated by 70–240 degrees C under the application of pressure of 0.2MPa–30MPa (preferably 80–220 degrees C, still more preferably 100–200 degrees C, most preferably 100–190 degrees C). Next, since these heating solutions cannot be applied if they remain as they are, it is necessary to cool them below to the lowest boiling point of the used solvent. In that case, it is common to cool at −10–50 degrees C, and to return to ordinary pressure. It is also at best still more desirable to leave the high voltage elevated-temperature container with which the triacetyl cellulose solution is built in, and a line in a room temperature, and cooling may cool this equipment using refrigerants, such as cooling water. The cellulose acetate film which does not contain halogenated hydrocarbon, such as dichloromethane, substantially, and its manufacturing method are indicated by the Japan Institute of Invention and Innovation disclosure technical report (it abbreviates to \*\*\*\* number 2001–March 15, 2001 [ 1745 or ] issuance and the following disclosure technical report No. 1745 [ 2001 to ]).

[0088] Although especially the thickness of the above-mentioned triacetyl cellulose film is not limited, 1–300 micrometers of thickness are good, and 30–150 micrometers is 50–120 micrometers especially preferably preferably.

[0089] saponification processing of a [saponification processing] transparence base material is appropriate in a cellulose ester film in well-known technique, for example, lye, -- time amount immersion is carried out and it carries out. By carrying out saponification processing, hydrophilization of the front face of a transparence base material is carried out. The front face where hydrophilization of the transparence base material was carried out is used for the protection film for polarizing plates, making it paste up with the polarization film. The front face by which hydrophilization was carried out is effective in improving an adhesive property with the polarization film which uses polyvinyl alcohol as a principal component. As for saponification processing, it is desirable to carry out so that the contact angle over the water of the front face of a transparence base material may become 40 degrees or less. Furthermore, 30 degrees or less are 20 degrees or less especially preferably preferably. It can choose from following two as a concrete means of saponification processing. Although (1) is excellent in the point which can be processed at the same process as a general-purpose triacetyl cellulose film, since saponification processing is carried out to an antireflection film side, if the point that alkali hydrolysis of the front face is carried out, and the film deteriorates, and saponification processing liquid remain, the point which becomes dirt can become a problem. In that case, (2) is excellent although it becomes a special process.

(1) [0090] which is applying to the field of an opposite hand the field which forms the acid-resisting film of this acid-resisting film, and heating, rinsing and/or neutralizing lye, and carries out saponification processing only of the rear face of this film by being immersed once [ at



least ] into lye behind before forming an acid-resisting layer on (2) transparence base material which carries out saponification processing of the rear face of this film after forming an acid-resisting layer on a transparence base material Well-known technique can be used as the corona discharge treatment and glow discharge processing in which it uses for the cellulose ester film which carried out [surface treatment] saponification processing, and flame processing. glow discharge processing -- for example, JP,35-7578,B, 36-10336, 45-22004, 45-22005, 45-24040, 46-43480, and a U.S. Pat. No. 3,057,792 number -- said -- No. 3,057,795 -- said -- No. 3,179,482 -- said -- No. 3,288,638 -- said -- No. 3,309,299 -- said -- No. 3,424,735 -- said -- No. 3,462,335 -- said -- No. 3,475,307 -- said -- the technique of a publication can be used for No. 3,761,299, British JP,997,093,B, JP,53-129262,A, etc.

[0091] As for the pressure at the time of glow discharge processing, it is desirable to be referred to as 0.667-2666Pa (0.005 - 20Torr). It is 2.67-266.6Pa (0.02 - 2Torr) more preferably. If a pressure is too low, a support surface cannot fully be reformed and sufficient adhesive property cannot be acquired. On the other hand, if a pressure is too high, stable discharge will not take place. Moreover, as for an electrical potential difference, between 500-5000V is desirable. It is 500-3000V more preferably. If an electrical potential difference is too low, a support surface cannot fully be reformed and sufficient adhesive property cannot be acquired. Several 1000MHz of 50Hz - 20MHz of discharge frequencies to be used is 1kHz - 1MHz still more preferably preferably from a direct current. electrodischarge treatment reinforcement -- 0.01 kV-A and a part / m<sup>2</sup> - 5 kV-A and a part / m<sup>2</sup> desirable -- further -- desirable -- 0.15 kV-A and a part / m<sup>2</sup> - 1 kV-A and a part / m<sup>2</sup> it is . As for the base material which performed glow discharge processing, it is desirable to lower temperature using a cooling roller promptly after glow discharge processing, carrying out glow discharge processing. As flame processing, a liquefaction liquefied petroleum gas, natural gas, etc. can be used, for example. Processing is desirable, mixing with air, by the liquefaction liquefied petroleum gas, 1/of mixing ratios of desirable gas/air is depended 14 - 1/22 by the volume ratio, and they are 1 / 16 - 1/19 preferably. In natural gas, 1/is depended 6 - 1/10, and it is 1 / 7 - 1/9 preferably. carrying out flame processing by 4.19x10<sup>3</sup>-2.09x10<sup>5</sup>J (1 - 50Kcal) / m<sup>2</sup> -- desirable -- more -- desirable -- 1.26x10<sup>4</sup> to 8.37x10<sup>4</sup> (3 - 20Kcal) / m<sup>2</sup> it is . Moreover, it is more effective to set the head of the inner flame of a burner and distance of a base material to less than 4cm.

[0092] Although each class of the acid-resisting film of this invention can be formed by the following approaches, it is not restricted to this approach. First, the coating liquid containing the component for forming each class is prepared. Next, each class is formed by applying, drying and hardening the coating liquid of each class one by one on a transparence base material by a dip coating method, the Ayr knife coat method, the curtain coat method, the roller coat method, the wire bar coat method, the gravure coat method, or the extrusion coat method (referring to U.S. Pat. No. 2681294 number description). Especially the micro gravure coat method is desirable.

[0093] With the micro gravure coat method used by this invention the gravure roll on which the gravure pattern was stamped for the diameter on the perimeter by about 20-50mm -- a base material -- caudad -- and, while carrying out counterrotation of the gravure roll to the conveyance direction of a base material It is the coat method characterized by failing to scratch excessive coating liquid with a doctor blade from the front face of this gravure roll, making the underside of the base material in the location which has the top face of said base material in a free condition in the coating liquid of a quantum imprint coating liquid, and carrying out coating.

[0094] When the acid-resisting film of this invention has anti-dazzle property, 3 - 50% of Hayes values is in 4 - 45% of range preferably, and the average reflectance of 450 to 650nm is 1.9% or less preferably 2.2% or less. When the acid-resisting film of this invention has anti-dazzle property, anti-dazzle property and acid resistibility good [ without being accompanied by degradation of a transparency image ] are obtained by being the Hayes value and average reflectance of the above-mentioned range.

[0095] The polarizing plate of this invention comes to use the above-mentioned acid-resisting film to at least one in the protection film of two sheets of a polarization layer. By using the acid-resisting film of this invention for the outermost layer, reflected [ outdoor daylight ] etc. is prevented and it can consider as the polarizing plate which was excellent in damage resistance,



antifouling property, etc. Moreover, a manufacturing cost can be reduced because an acid-resisting film serves as a protection film in the polarizing plate of this invention.

[0096] The acid-resisting film of this invention is applicable to an image display device like a liquid crystal display (LCD), a plasma display panel (PDP), and an electroluminescence display (ELD) and a cathode-ray tube display (CRT). Since the acid-resisting film of this invention has the transparence base material, a transparence base material side is pasted up on the image display side of an image display device, and it is used. You may be a display with a touch panel. Moreover, as for the acid-resisting film of this invention, it is desirable to be used for the optical compensation film which consists of optical anisotropic layers which fixed the orientation of a polarizer, a transparence base material, and discotheque liquid crystal, and a list combining the polarizing plate which consists of a light-scattering layer. The polarizing plate which consists of a light-scattering layer has a publication in JP,11-305010,A etc.

[0097] the case where the acid-resisting film of this invention is used as one side of the surface-protection film of a polarizer when furthermore explained in full detail -- TSUISUTETTO -- nematic -- (TN) and sault parts ISUTETTO -- it can use for the transparency mold in the modes, such as nematic (STN), vertical alignment (VA), in plane switching (IPS), and an OPUTIKARIKOMPENSEITETTO bend cel (OCB), a reflective mold, or a transfective type liquid crystal display preferably. The polarizing plate which has the acid-resisting effectiveness and the angle-of-visibility amplification effectiveness by the thickness of one polarizing plate especially by using for the field of an opposite hand the optical compensation film which has the angle-of-visibility amplification effectiveness with the acid-resisting film of this invention of the protection films of two both sides of a polarizer as indicated by JP,2001-100043,A etc. to the liquid crystal display in TN mode or IPS mode can be obtained, and it is especially desirable.

[0098] As polarization film, any polarization film is applicable. In case tension is given and extended, supplying a polyvinyl alcohol system film continuously and holding the ends with a maintenance means, on the other hand, a film For example, the locus L1 of the maintenance means from the real maintenance start point of an edge to the point canceling [ real maintenance ], While having the relation of the following formula (2) to the distance W of the point on either side canceling [ real maintenance ], the locus L2 of the maintenance means from the real maintenance start point of an end to the point canceling [ real maintenance ] already The straight line which the straight line which connects a real maintenance start point on either side shall carry out an abbreviation rectangular cross with the center line of the film introduced into a maintenance process, and connects the point on either side canceling [ real maintenance ] As an abbreviation rectangular cross is carried out with the center line of the film sent out to degree process, you may extend (refer to United States patent disclosure No. 8840 [ 2002 to ]). Formula (2)  $|L2-L1| > 0.4W$  [0099] Moreover, when using for a transparency mold or a transfective type liquid crystal display, a display with still higher visibility can be obtained by combining with commercial improvement films in brightness, such as the polarization separation film which has a polarization selection layer, for example, D-BEF made from Sumitomo 3M etc., and using. Moreover, it can use for reducing the reflected light from a front face and the interior as the polarizing plate for high reflective liquid crystal, and a surface guard plate for organic electroluminescence displays by combining with  $\lambda/4$  plate. Furthermore, the acid-resisting layer of this invention is formed on transparence base materials, such as PET and PEN, and it can apply to an image display device like a plasma display panel (PDP), an organic electroluminescence display, or a cathode-ray tube display (CRT).

[0100]

[Example] Although an example is given and explained below in order to explain this invention to a detail, this invention is not limited to these.

[0101] (Preparation of the coating liquid A for rebound ace court layers) 150g (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of mixture of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate was dissolved in a methyl ethyl ketone / cyclohexanone =50 / 206g of 50% of mixed solvents. The solution which dissolved 333g (MEK-ST, the Nissan chemistry company make, about 15nm of mean diameters) of silica sol 30% methyl-ethyl-ketone distribution objects, 7.5g (the IRUGA cure 907, Ciba-Geigy make) of photopolymerization initiators, and 5.0g (kaya KYUA

DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of photosensitizers in the 49g methyl ethyl ketone was added to the obtained solution, and it filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures.

[0102] (Preparation of the coating liquid B for rebound ace court layers) 347g (DESORAITO Z7526, the product made from JSR, 72% of solid content concentration, 38% of silica contents, about 20nm of mean diameters) of commercial silica content UV hardening mold rebound ace court liquid was diluted with a methyl ethyl ketone / cyclohexanone =50 / 403g of 50% of mixed solvents, and it filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures.

[0103] (Preparation of the coating liquid C for rebound ace court layers) 500g (DESORAITO, the product made from JSR, a solvent: isopropanol, 50% of solid content concentration, 50% of alumina contents, about 20nm of mean diameters) of commercial alumina content UV hardening mold rebound ace court liquid was diluted with a methyl ethyl ketone / cyclohexanone =50 / 250g of 50% of mixed solvents, and it filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures.

[0104] (Preparation of the coating liquid D for rebound ace court layers) 250g (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of mixture of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate was dissolved in a methyl ethyl ketone / cyclohexanone =50 / 439g of 50% of mixed solvents. The solution which dissolved 7.5g (the IRUGA cure 907, Ciba-Geigy make) of photopolymerization initiators and 5.0g (kaya KYUA DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of photosensitizers in the 49g methyl ethyl ketone was added to the obtained solution, and it filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures.

[0105] (Preparation of the coating liquid E for rebound ace court layers) zirconia content UV hardening mold rebound ace court liquid (DESORAITO Z7401 and the product made from JSR --) It is the mixture (it DPHA(s)) of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate in 48% of solid content concentration, 71% of zirconia contents, and 278g of about 20nm mean diameters. the Nippon Kayaku Co., Ltd. make -- 120g and 7.7g (the IRUGA cure 907, Ciba-Geigy make) of photopolymerization initiators were added, and after adding and stirring a methyl ethyl ketone / cyclohexanone =50 / 355g of 50% of mixed solvents, it filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures.

(Preparation of the coating liquid F for rebound ace court layers) zirconia content UV hardening mold rebound ace court liquid (DESORAITO Z7401 and the product made from JSR --) It is the mixture (it DPHA(s)) of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate in 48% of solid content concentration, 71% of zirconia contents, and 278g of about 20nm mean diameters. 120by Nippon Kayaku Co., Ltd. g, 7.7g (the IRUGA cure 907, Ciba-Geigy make) of photopolymerization initiators, 28g was added for gamma-acryloxypropyltrimethoxysilane (KBM-5103 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make), and after adding and stirring a methyl ethyl ketone / cyclohexanone =50 / 355g of 50% of mixed solvents, it filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures.

[0106] (Preparation of the coating liquid A for anti-dazzle property rebound ace court layers) commercial zirconia content UV hardening mold rebound ace court liquid (DESORAITO Z7401 and the product made from JSR --) It is the mixture (it DPHA(s)) of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate in 48% of solid content concentration, 71% of zirconia contents, and 250g of about 20nm mean diameters. the Nippon Kayaku Co., Ltd. make -- 105g and gamma-acryloxypropyltrimethoxysilane (KBM-5103 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) 25.8g -- 7.5g (the IRUGA cure 907, Ciba-Geigy make) of photopolymerization initiators was diluted with a methyl ethyl ketone / cyclohexanone =50 / 384g of 50% of mixed solvents. The refractive index of spreading and the paint film obtained by carrying out ultraviolet curing was 1.61 about this solution. After it furthermore added 10g (trade name: SX-200H, Soken Chemical & Engineering make) of bridge formation polystyrene particles of 2 micrometers of mean diameters in this solution and high-speed Despa stirred and distributed by 5000rpm for 1 hour, it filtered with the filter made from polypropylene of 30 micrometers of apertures, and the coating liquid A of an anti-dazzle property rebound ace court layer was prepared.

[0107] (Preparation of the coating liquid B for anti-dazzle property rebound ace court layers) commercial zirconia content UV hardening mold rebound ace court liquid (solvent presentation

modification of DESORAITO Z7401, and an initiator addition article --) The product made from JSR, a solvent presentation : Methyl isobutyl ketone / methyl-ethyl-ketone =10/90 mass ratio, 65% of solid content concentration, about 68% of ZrO<sub>2</sub> in solid content contents, a polymerization nature monomer, It is the mixture (it DPHA(s)) of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate in 174g of polymerization initiator content. the Nippon Kayaku Co., Ltd. make -- 56.4g and gamma-acryloxypropyltrimethoxysilane (KBM-5103 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) 18.8g were added, and it diluted with methyl-ethyl-ketone 12.0g and methyl-isobutyl-ketone 29.8g further. The refractive index of spreading and the paint film obtained by carrying out ultraviolet curing was 1.62 about this solution. Furthermore, 29.4g of dispersion liquid which distributed 25% methyl-isobutyl-ketone dispersion liquid of a bridge formation acrylic particle (trade name: MX-300, Soken Chemical & Engineering make) with a mean particle diameter of 3.0 micrometers by 10000rpm in the poly TRON disperser for 30 minutes was added to this solution, and, subsequently 80.0g of dispersion liquid which distributed 30% methyl-isobutyl-ketone dispersion liquid of a bridge formation acrylic particle (trade name: MXS-150CF, Soken Chemical & Engineering make) with a mean particle diameter of 1.5 micrometers by 10000rpm in the poly TRON disperser for 30 minutes was added. The above-mentioned mixed liquor was filtered with the filter made from polypropylene of 30 micrometers of apertures, and the coating liquid B of an anti-dazzle property rebound ace court layer was prepared.

[0108] (Preparation of the coating liquid C for anti-dazzle property rebound ace court layers) 272g (the solvent presentation modification article of DESORAITO Z7526, the product made from JSR, a solvent presentation: inside SiO<sub>2</sub> of methyl isobutyl ketone / methyl-ethyl-ketone =57/43 mass ratio, about 72% of solid content concentration, and solid content about 38% of contents, a polymerization nature monomer, polymerization initiator content) of commercial silica content UV hardening mold rebound ace court liquid was diluted with methyl-isobutyl-ketone 26.2g. The refractive index of spreading and the paint film obtained by carrying out ultraviolet curing was 1.51 about this solution. further -- this solution -- the bridge formation polystyrene particle (trade name: -- SX-350H --) of 3.5 micrometers of mean diameters 44g of dispersion liquid which distributed Soken Chemical & Engineering 25% methyl-isobutyl-ketone dispersion liquid by 10000rpm in the poly TRON disperser for 30 minutes is added. Subsequently 57.8g of dispersion liquid which distributed 25% methyl-isobutyl-ketone dispersion liquid of the bridge formation polystyrene particle (trade name: SX-500H, Soken Chemical & Engineering make) of 5 micrometers of mean diameters by 10000rpm in the poly TRON disperser for 30 minutes was added. The above-mentioned mixed liquor was filtered with the filter made from polypropylene of 30 micrometers of apertures, and the coating liquid C of an anti-dazzle property rebound ace court layer was prepared.

[0109] (Preparation of the coating liquid D for anti-dazzle property rebound ace court layers) gamma-acryloxypropyltrimethoxysilane (KBM-5103 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) 19.6g was added to 245g (the solvent presentation modification article of DESORAITO Z7526, the product made from JSR, a solvent presentation: inside SiO<sub>2</sub> of methyl isobutyl ketone / methyl-ethyl-ketone =57/43 mass ratio, about 72% of solid content concentration, and solid content about 38% of contents, a polymerization nature monomer, polymerization initiator content) of commercial silica content UV hardening mold rebound ace court liquid, and it diluted with methyl-isobutyl-ketone 33.6g further. The refractive index of spreading and the paint film obtained by carrying out ultraviolet curing was 1.51 about this solution. further -- this solution -- the bridge formation polystyrene particle (trade name: -- SX-350H --) of 3.5 micrometers of mean diameters 44g of dispersion liquid which distributed Soken Chemical & Engineering 25% methyl-isobutyl-ketone dispersion liquid by 10000rpm in the poly TRON disperser for 30 minutes is added. Subsequently 57.8g of dispersion liquid which distributed 25% methyl-isobutyl-ketone dispersion liquid of the bridge formation polystyrene particle (trade name: SX-500H, Soken Chemical & Engineering make) of 5 micrometers of mean diameters by 10000rpm in the poly TRON disperser for 30 minutes was added. The above-mentioned mixed liquor was filtered with the filter made from polypropylene of 30 micrometers of apertures, and the coating liquid D of an anti-dazzle property rebound ace court layer was prepared.

[0110] (Preparation of the coating liquid A for low refractive-index layers) The heat cross-linking



fluorine-containing polymer of a refractive index 1.42 (JN-7228 and 6% of solid content concentration) It is a silica sol (MEK-ST and the mean particle diameter of 10-20nm) to 177made from JSR g. 30% of solid content concentration, and the Nissan chemistry company make -- 15.2g, gamma-acryloxypropyltrimethoxysilane (KBM-5103 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) 29.3g, and methyl-ethyl-ketone 95g -- Cyclohexanone 9.0g was filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures after addition and stirring, and the coating liquid A for low refractive-index layers was prepared.

[0111] (Preparation of the coating liquid B for low refractive-index layers) 4.6g [ of magnesium fluoride particles with a mean particle diameter of 30nm ] and gamma-acryloxypropyltrimethoxysilane (KBM-5103 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) 29.3g and methyl-ethyl-ketone 106g, and cyclohexanone 9.0g were filtered with the filter made from polypropylene of 5 micrometers of apertures after addition and stirring to heat cross-linking fluorine-containing polymer (JN-7223, 6% [ of solid content concentration ], product made from JSR) 177g of a refractive index 1.40, and the coating liquid B for low refractive-index layers was prepared.

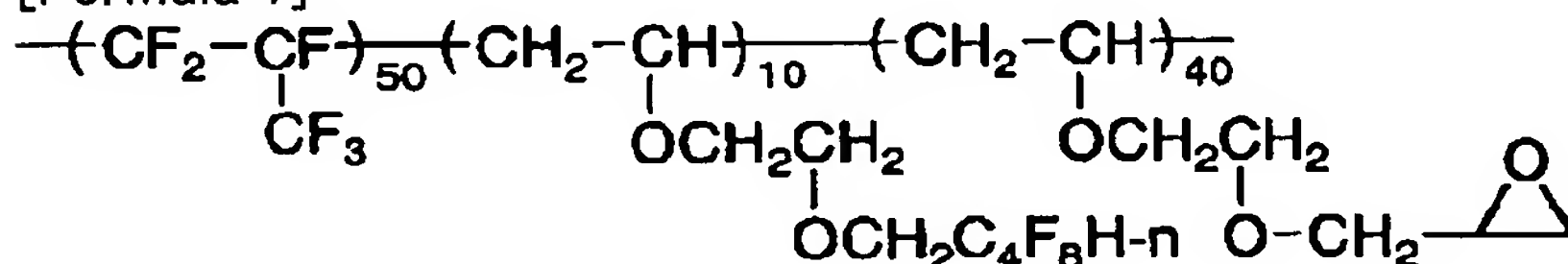
[0112] (Preparation of the coating liquid C for low refractive-index layers) the heat cross-linking fluorine-containing polymer (the solvent presentation modification article of JN7228 --) of a refractive index 1.42 Solvent presentation : Methyl-isobutyl-ketone / 1-butanol =85/15 mass ratio, It is a silica sol (MEK-ST) to 10% of solid content concentration, and 106made from JSR g. The mean particle diameter of 10-20nm, 30% of solid content concentration, 15.2by Nissan chemistry company g, gamma-acryloxypropyltrimethoxysilane (KBM-5103 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) 29.3g and methyl-isobutyl-ketone 166g, Cyclohexanone 9.0g was filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures after addition and stirring, and the coating liquid C for low refractive-index layers was prepared.

[0113] (Preparation of the coating liquid D for low refractive-index layers) the heat cross-linking fluorine-containing polymer (the solvent presentation modification article of JN7228 --) of a refractive index 1.42 Solvent presentation : Methyl-isobutyl-ketone / 1-butanol =85/15 mass ratio, It is a silica sol (MEK-ST) to 10% of solid content concentration, and 106made from JSR g. 10-20nm of mean diameters, 30% of solid content concentration, and the Nissan chemistry company make -- 15.2g and methyl-isobutyl-ketone 195g, and cyclohexanone 9.0g were filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures after addition and stirring, and the coating liquid D for low refractive-index layers was prepared.

[0114] (Preparation of the coating liquid E for low refractive-index layers) Epoxy group content fluorine-containing polymer 2.06g expressed with the following type was dissolved in methyl-isobutyl-ketone 73.3g. In this polymer solution, 0.88g (made in formation [ Trade name: DENAKORU EX314 Nagase Brothers ]) of polyfunctional epoxy curing agents, Silica sol (trade name: MEK-ST, the mean particle diameter of 10-20nm, and 30% of solid content concentration) 4.2by Nissan chemistry company g, cyclohexanone 20.0g, 0.42g (trade name: the SAIRA cure UVI6990, made in Union Carbide) of photo-oxide generating agents, a denaturation silicone slipping agent (trade name: KF-100T, product made from Shin-etsu silicone) -- 0.084g was filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures after addition and stirring in this order, and the coating liquid E for low refractive-index layers was prepared.

[0115]

[Formula 7]



[0116] (Preparation of the coating liquid F for low refractive-index layers for a comparison) Methyl-ethyl-ketone 55g and cyclohexanone 9.0g were filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures after addition and stirring to heat cross-linking fluorine-containing polymer (JN-7228, 6% [ of solid content concentration ], product made from JSR) 253g of a refractive index 1.42, and the coating liquid F for low refractive-index layers for a

comparison was prepared.

[0117] (Preparation of the coating liquid G for low refractive-index layers for a comparison) Methyl-isobutyl-ketone 156g and cyclohexanone 9.0g were filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures after addition and stirring to heat cross-linking fluorine-containing polymer (solvent presentation modification article [ of JN7228 ] solvent presentation: methyl-isobutyl-ketone / 1-butanol =85/15 mass-ratio, 10% [ of solid content concentration ], product made from JSR) 152g of a refractive index 1.42, and the coating liquid G for low refractive-index layers for a comparison was prepared.

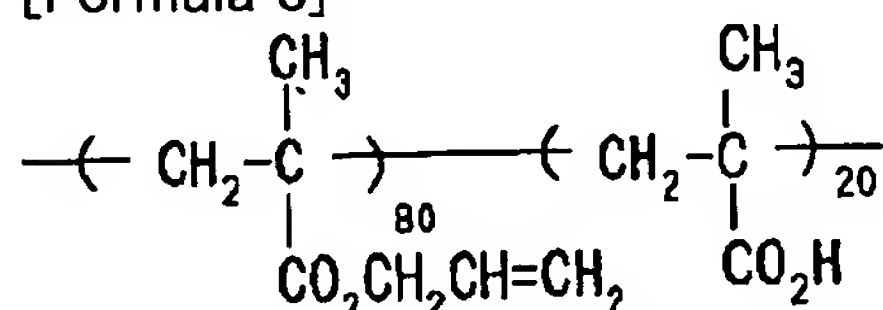
[0118] (Preparation of the coating liquid H for low refractive-index layers for a comparison) Epoxy group content fluorine-containing polymer (it is the same as having used it by preparation of coating liquid E for low refractive-index layers) 2.06g was dissolved in methyl-isobutyl-ketone 77.5g. this polymer solution -- 0.88g [ of polyfunctional epoxy curing agents ] (made in formation [ Trade name: DENAKORU EX314, Nagase Brothers ]), and cyclohexanone 20.0g, 0.42g (trade name: the SAIRA cure UVI6990, made in Union Carbide) of photo-oxide generating agents, and a denaturation silicone slipping agent (trade name: KF-100T, product made from Shin-etsu silicone) -- 0.084g was filtered with the filter made from polypropylene of 1 micrometer of apertures after addition and stirring in this order, and the coating liquid H for low refractive-index layers for a comparison was prepared.

[0119] (Preparation of the coating liquid for medium refractive index layers, and high refractive-index layer coating liquid)

(Preparation of titanium-dioxide dispersion liquid) It is expressed with 250g (trade name: TTO-55B, Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make) of titanium-dioxide particles, and the following general formula. Dynomill distributed crosslinking reaction nature machine content anionic polymer 37.5g, cationic monomer (trade name: DMAEA, Kohjin Co., Ltd. make) 2.5g, and cyclohexanone 710g, and titanium-dioxide dispersion liquid with a mass pitch diameter of 65nm were prepared.

[0120]

[Formula 8]



[0121] (Preparation of the coating liquid A for medium refractive index layers) To the 155.2g of the above-mentioned titanium-dioxide dispersion liquid, 89.5g [ of mixture of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate ] (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make), 4.68g [ of photopolymerization initiators ] (IRUGA cure 907, Ciba-Geigy Japan make), 1.56g [ of photosensitizers ] (kaya KYUA DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. make), and methyl-ethyl-ketone 770.4g and a 2983.0 g cyclohexanone were added and stirred. It filtered with the filter made from polypropylene of 0.4 micrometers of apertures, and the coating liquid A for medium refractive index layers was prepared.

[0122] (Preparation of the coating liquid A for high refractive-index layers) To the 985.7g of the above-mentioned titanium-dioxide dispersion liquid, 48.8g [ of mixture of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate ] (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make), 4.03g [ of photopolymerization initiators ] (IRUGA cure 907, Ciba-Geigy Japan make), 1.35g [ of photosensitizers ] (kaya cure-DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. make), and methyl-ethyl-ketone 622.5g and a 1865.0 g cyclohexanone were added and stirred. It filtered with the filter made from polypropylene of 0.4 micrometers of apertures, and the coating liquid A for high refractive-index layers was prepared.

[0123] (Preparation of the coating liquid B for high refractive-index layers) To the 985.7g of the above-mentioned titanium-dioxide dispersion liquid Mixture of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate (it DPHA(s)) 48.8by Nippon Kayaku Co., Ltd. g, 33.5g (KBM-5103, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) of acrylic radical content silane coupling agents, 4.03g [ of photopolymerization initiators ] (IRUGA cure 907, Ciba-Geigy Japan make), 1.35g [ of



photosensitizers ] (kaya cure-DETX, Nippon Kayaku Co., Ltd. make), and methyl-ethyl-ketone 622.5g and a 1865.0 g cyclohexanone were added and stirred. It filtered with the filter made from polypropylene of 0.4 micrometers of apertures, and the coating liquid B for high refractive-index layers was prepared.

[0124] Each was painted for [example 1] rebound ace court layer A-F, anti-dazzle property rebound ace court layer A-D, low refractive-index layer A-E, a medium refractive index layer A, and the high refractive-index layers A and B as follows, and the acid-resisting film of this invention was produced. Moreover, low refractive-index layer F-H for a comparison was painted, and the acid-resisting film for a comparison was produced. The combination of a laminating went as given in a table 1.

[0125] (Samples 1-6, samples 16-18 for a comparison)

(1) The above-mentioned coating liquid for rebound ace court layers was used for the triacetyl cellulose film (TAC-TD80U, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) of the thickness of 80 micrometers of painting of a rebound ace court layer, and the gravure coating machine was applied to it. The air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 160 W/cm is used carrying out a nitrogen purge so that an oxygen density may become an ambient atmosphere below 0.1 volume %, after drying at 100 degrees C, and they are illuminance 400 mW/cm<sup>2</sup> and dose 300 mJ/cm<sup>2</sup>. Ultraviolet rays were irradiated, the spreading layer was stiffened and the rebound ace court layer with a thickness of 3.5 micrometers was formed.

(2) On the painting rebound ace court layer of a medium refractive index layer, the coating liquid for medium refractive index layers was used, and the gravure coating machine was applied. The air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 240 W/cm is used carrying out a nitrogen purge so that an oxygen density may become an ambient atmosphere below 0.1 volume %, after drying at 100 degrees C, and they are illuminance 550 mW/cm<sup>2</sup> and dose 600 mJ/cm<sup>2</sup>. Ultraviolet rays were irradiated, the spreading layer was stiffened and the medium refractive index layer (a refractive index 1.63, 67nm of thickness) was formed.

(3) On the painting medium refractive index layer of a high refractive-index layer, the coating liquid for high refractive-index layers was used, and the gravure coating machine was applied. After drying at 100 degrees C, using the air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 240 W/cm, the ultraviolet rays of illuminance 550 mW/cm<sup>2</sup> and dose 600 mJ/cm<sup>2</sup> were irradiated, the spreading layer was stiffened, carrying out a nitrogen purge so that an oxygen density may become an ambient atmosphere below 0.1 volume %, and the high refractive-index layer (a refractive index 1.90, 107nm of thickness) was formed.

(4) On the painting high refractive-index layer of a low refractive-index layer, the coating liquid for low refractive-index layers was used, and the gravure coating machine was applied. Carrying out a nitrogen purge so that an oxygen density may become an ambient atmosphere below 2 volume %, after drying at 100 degrees C for 2 minutes, using the air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 160 W/cm, the ultraviolet rays of illuminance 400 mW/cm<sup>2</sup> and dose 300 mJ/cm<sup>2</sup> were irradiated, it heated for 10 minutes at 120 degrees C, and the low refractive-index layer (a refractive index 1.43, 86nm of thickness) was formed.

[0126] (Sample 22 for a comparison) Except having changed the desiccation conditions immediately after spreading from 100-degree-C 2 minutes in 70-degree-C 3 minutes among the conditions of "painting of (4) low refractive-index layer" of the above "painting (sample 1-6, samples 16-18 for comparison) conditions", it is the same conditions as the above and the sample for a comparison was created.

[0127] (Samples 7-15, samples 19-21 for a comparison)

(1) It is being begun with a roll gestalt to roll the triacetyl cellulose film (TAC-TD80U, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) of the thickness of 80 micrometers of painting of a rebound ace court layer. The micro gravure roll with a diameter of 50mm and doctor blade which have a gravure pattern with a 180 [ /inch ] and a depth of 40 micrometers are used. the above-mentioned coating liquid for rebound ace court layers -- the number of lines -- It applies the condition for gravure roll rotational frequency 30rpm and 10m/of bearer rates. A 160W [ /cm ] air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) is used under the nitrogen purge of 0.1% or less of oxygen densities 120 degrees C and after drying for 2 minutes, and they are illuminance 400

mW/cm2 and dose 300 mJ/cm2. Irradiate ultraviolet rays and a spreading layer is stiffened. The rebound ace court layer with a thickness of 2.5 micrometers was formed and rolled round.

(2) It is being begun again to roll the triacetyl cellulose film which painted the painting this rebound ace court layer of an anti-dazzle property rebound ace court layer. The micro gravure roll with a diameter of 50mm and doctor blade which have a gravure pattern with a 180 [ /inch ] and a depth of 40 micrometers are used. the above-mentioned coating liquid for anti-dazzle property rebound ace court layers -- the number of lines -- It applies the condition for gravure roll rotational frequency 30rpm and 5m/of bearer rates. The air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 160 W/cm is used under a nitrogen purge after 4-minute desiccation at 120 degrees C. The ultraviolet rays of 2 and dose 300 mJ/cm2 were irradiated the illuminance of 400mW/cm, the spreading layer was stiffened, and the anti-dazzle property rebound ace court layer with a thickness of 2.5 micrometers was formed and rolled round.

(3) It is being begun again to roll the triacetyl cellulose film which painted the painting this rebound ace court layer of a low refractive-index layer, and the anti-dazzle property rebound ace court layer. The micro gravure roll with a diameter of 50mm and doctor blade which have a gravure pattern with a 180 [ /inch ] and a depth of 40 micrometers are used. the above-mentioned coating liquid for low refractive-index layers -- the number of lines -- It applies the condition for gravure roll rotational frequency 30rpm and 10m/of bearer rates. The air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 240 W/cm is further used under a nitrogen purge after 2-minute desiccation at 100 degrees C. Illuminance 400mW/cm2 and dose 300 mJ/cm2 Ultraviolet rays were irradiated, heat bridge formation was carried out for 10 minutes at 140 degrees C, and the low refractive-index layer with a thickness of 0.096 micrometers was formed and rolled round.

[0128] (Samples 23-25 for a comparison) Except having changed the desiccation conditions immediately after spreading from 100-degree-C 2 minutes in 70-degree-C 3 minutes among the conditions of "painting of (3) low refractive-index layer" of the above "painting (sample 7-15, samples 19-21 for comparison) conditions", it is the same conditions as the above and the sample for a comparison was created.

[0129]

[A table 1]

表1

試料No	ハートコート層	防眩性ハートコート層	中屈折率	高屈折率	低屈折率層
1(本発明)	A	なし	A	A	C
2(本発明)	B	なし	A	A	C
3(本発明)	A	なし	A	B	C
4(本発明)	A	なし	A	A	E
5(本発明)	A	なし	A	B	E
6(本発明)	A	なし	A	B	D
7(本発明)	E	なし	なし	なし	A
8(本発明)	F	なし	なし	なし	A
9(本発明)	なし	C	なし	なし	A
10(本発明)	なし	D	なし	なし	A
11(本発明)	なし	B	なし	なし	A
12(本発明)	A	A	なし	なし	A
13(本発明)	B	A	なし	なし	A
14(本発明)	C	A	なし	なし	B
15(本発明)	D	A	なし	なし	A
16(比較例)	A	なし	A	A	F
17(比較例)	A	なし	A	A	G
18(比較例)	A	なし	A	A	H
19(比較例)	F	なし	なし	なし	F
20(比較例)	なし	D	なし	なし	F
21(比較例)	なし	B	なし	なし	F
22(比較例)	A	なし	A	A	C
23(比較例)	F	なし	なし	なし	A
24(比較例)	なし	D	なし	なし	A
25(比較例)	なし	B	なし	なし	A

[0130] (Assessment of an antireflection film) The following items were evaluated about the

obtained film.

(1) In the 380–780nm wavelength field, the spectral reflectance in 5 degrees of incident angles was measured using the average reflectance spectrophotometer (Jasco Corp. make). The average reflectance of 450–650nm was used for the result.

(2) Hayes of the Hayes profit \*\*\*\* film -- hazemeter MODEL It measured using 1001DP (Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. make).

(3) It is JIS as an index of pencil degree-of-hardness assessment damage resistance. K Pencil degree-of-hardness assessment of a publication was performed to 5400. JIS after carrying out gas conditioning of the antireflection film at the temperature of 25 degrees C, and 60% of humidity RH for 2 hours S In assessment of n= 5, a blemish is not accepted at all using the pencil for a trial of 3H specified to 6006 by the 1kg load. : In assessment of On=5 a blemish 1 or two : Set to assessment of xn=5 and a blemish is three or more. : As a contamination-resistant index of xx (4) contact angle and a fingerprint adhesion assessment front face, after carrying out gas conditioning of the optical material at the temperature of 25 degrees C, and 60% of humidity RH for 2 hours, the contact angle over water was measured. Moreover, after making the fingerprint adhere to this sample front face, the condition when wiping it off by the cleaning cross was observed, and fingerprint adhesion was evaluated as follows.

A fingerprint can be wiped off thoroughly. : O fingerprint can be a little seen. : \*\* fingerprint can hardly be wiped off. : x [0131] (5) The dynamic friction coefficient estimated as an index of dynamic friction coefficient measurement surface slipping nature. The dynamic friction coefficient used the value measured with the HEIDON-14 dynamical-friction measurement machine in 5mmphi stainless steel ball, 100g of loads, and rate 60 cm/min, after carrying out gas conditioning of the sample at 25 degrees C and 60% of relative humidity for 2 hours.

(6) The unreserved fluorescent lamp (8000 cd/m<sup>2</sup>) without a louver was projected on the anti-dazzle property film which carried out anti-dazzle property assessment creation, and the following criteria estimated extent of dotage of the reflected image.

The profile of a fluorescent lamp is not known at all. : The profile of O fluorescent lamp is known slightly. : A profile is discriminable although O fluorescent lamp is fading. : \*\* fluorescent lamp hardly fades. : The fluorescent lamp diffused light with a louver was projected on the anti-dazzle property film which carried out x (7) flash assessment creation, and the following criteria estimated the surface flash.

a flash is hardly seen : O -- there is a flash slightly : There is a flash of size discriminable by \*\* eye. : x [0132] (8) It tested by rubbing on condition that the following using the steel wool \*\*\*\*\* resistance assessment rubbing circuit tester.

Sample gas conditioning conditions: 25 degrees C, 60%RH, 2 hours or more.

It rubs and is \*\*. : The circuit tester in contact with a sample rubbed, steel wool (the product made from Japanese steel wool, GEREDO No.0000) was wound around the point (1cmx1cm), and band immobilization was carried out so that it might not move.

travel (one way): -- 13cm -- rubbing -- rate:13cm/second and load:200 g/cm<sup>2</sup> and point touch-area:1cmx1cm -- rubbing -- count:10 round trip.

Oily black ink was applied to the background of the sample which it finished rubbing, and by the reflected light, visual observation was carried out, it rubbed, and the following criteria estimated the blemish of a part.

Even if it sees very carefully, a blemish is not in sight at all. : O When it sees very carefully, a slightly weak blemish is in sight. : O A weak blemish is in sight. : The blemish of whenever [ middle / of \*\* ] is in sight. : x A strong blemish is in sight only by having a look. : xx [0133] (9)

The water cotton-swab \*\*\*\*\* resistance assessment rubbing circuit tester rubbed, the cotton swab was fixed to the point, and the upper and lower sides of a sample were fixed with a clip in the smooth pan, and at the room temperature of 25 degrees C, the sample and the cotton swab were dipped in 25-degree C water, it rubbed to the cotton swab, having applied the 300g load, the count was changed and rubbed, and it tested. It rubs and conditions are as follows.

It rubs and is distance (one way):1cm. It rubbed and rate:about 2 round trips /, and \*\*\*\* grinding \*\*\*\*\* sample was observed, it rubbed and the count to which film peeling took place estimated resistance as follows.



It is film peeling by zero to 10 round trip. It is film peeling by 50 to film peeling \*\*100 round trip at 30 to film peeling \*\*x50 round trip in ten to x30 round trip. It is film peeling by 100 to O\*\*150 round trip. O150 round trip also has no film peeling. O [0134] (10) The ultrathin section (50nm of intercept thickness) of the assessment sample of non-subtlety particle maldistribution structure was produced, the cross section of a layer was photoed by TEM (one 150,000 times the scale factor of this), and the existence of non-subtlety particle maldistribution structure was checked. This cross-section TEM photography was performed over ten visual fields, and the average of thickness was calculated.

[0135] A result is shown in a table 2 and a table 3. Low refractive-index layers of the outermost layer all had non-subtlety particle maldistribution structure, for this reason, the samples 1-15 of this invention were excellent in film reinforcement and abrasion-proof nature, such as a pencil degree of hardness, steel wool \*\*\*\*\* resistance, and water cotton-swab \*\*\*\*\* resistance, and its other engine performance was also good. On the other hand, the samples 16-25 for a comparison all do not form non-subtlety particle maldistribution structure, but, for this reason, are insufficient of film reinforcement and abrasion-proof nature, such as a pencil degree of hardness, steel wool \*\*\*\*\* resistance, and water cotton-swab \*\*\*\*\* resistance. Among these, since the samples 16-21 for a comparison do not contain a non-subtlety particle, they cannot take inorganic particle maldistribution structure, but they are especially insufficient of film reinforcement and abrasion-proof nature. On the other hand, although the samples 22-25 for a comparison contain a non-subtlety particle, since drying temperature is low, a rate of drying becomes slow, and they cannot take two-layer isolation construction, but are insufficient of film reinforcement and abrasion-proof nature.

[0136]

[A table 2]

表2

試料No	無機微粒子偏在構造の有無	無機微粒子の位置	膜厚(nm)	
			低屈折率層	無機微粒子層
1(本発明)	有り	支持体側	85	40
2(本発明)	有り	支持体側	88	42
3(本発明)	有り	支持体側	87	41
4(本発明)	有り	表面側	85	40
5(本発明)	有り	表面側	85	40
6(本発明)	有り	支持体側	86	40
7(本発明)	有り	支持体側	90	39
8(本発明)	有り	支持体側	90	40
9(本発明)	有り	支持体側	92	41
10(本発明)	有り	支持体側	91	40
11(本発明)	有り	支持体側	90	40
12(本発明)	有り	支持体側	93	41
13(本発明)	有り	支持体側	90	40
14(本発明)	有り	支持体側	90	45
15(本発明)	有り	支持体側	91	41
16(比較例)	無し	-	-	-
17(比較例)	無し	-	-	-
18(比較例)	無し	-	-	-
19(比較例)	無し	-	-	-
20(比較例)	無し	-	-	-
21(比較例)	無し	-	-	-
22(比較例)	無し	-	-	-
23(比較例)	無し	-	-	-
24(比較例)	無し	-	-	-
25(比較例)	無し	-	-	-

[0137]

[A table 3]

表3

試料No	平均反射率 %	Δλ %	鉛筆硬度	接 触 角 (°)	指紋付着性	動 應 探 係数	防眩性	キラツキ	スチールウールこすり 耐性	水綿棒こすり 耐性
1(本発明)	0.3	0.3	○	10 2	○	0.09	-	-	○	○
2(本発明)	0.3	0.3	○	10 2	○	0.09	-	-	○	○
3(本発明)	0.3	0.3	○	10 2	○	0.09	-	-	◎	◎
4(本発明)	0.4	0.3	○	10 0	○	0.10	-	-	○	○
5(本発明)	0.4	0.3	○	10 0	○	0.10	-	-	○	○
6(本発明)	0.3	0.3	○	10 2	○	0.09	-	-	○	○
7(本発明)	1.8	0.2	○	10 2	○	0.09	-	-	◎	◎
8(本発明)	1.8	0.2	○	10 2	○	0.10	◎	○	○	○
9(本発明)	1.8	41	○	10 2	○	0.10	◎	○	◎	◎
10(本発明)	1.8	42	○	10 2	○	0.11	◎	○	◎	◎
11(本発明)	1.3	55	○	10 2	○	0.10	◎	○	◎	◎
12(本発明)	1.5	13	○	10 2	○	0.10	◎	○	◎	◎
13(本発明)	1.5	13	○	10 2	○	0.10	◎	○	◎	◎
14(本発明)	1.3	12	○	10 2	○	0.10	◎	○	◎	◎
15(本発明)	1.5	13	○	10 2	○	0.10	◎	○	◎	◎
16(比較例)	0.3	0.3	× ×	10 2	○	0.09	-	-	× ×	×
17(比較例)	0.3	0.3	× ×	10 2	○	0.09	-	-	× ×	×
18(比較例)	0.4	0.3	× ×	10 2	○	0.09	-	-	× ×	×
19(比較例)	1.8	0.2	× ×	10 2	○	0.10	◎	○	× ×	×
20(比較例)	1.8	41	× ×	10 2	○	0.11	◎	○	× ×	×
21(比較例)	1.3	55	× ×	10 2	○	0.09	-	-	△	○△
22(比較例)	0.3	0.3	×	10 2	○	0.09	-	-	△	○△
23(比較例)	1.8	0.2	×	10 2	○	0.09	-	-	△	○△
24(比較例)	1.8	41	×	10 2	○	0.10	◎	○	△	○△
25(比較例)	1.3	55	×	10 2	○	0.11	◎	○	△	○△

[0138] Next, the polarizing plate with acid resisting was created using the film of the samples 1-15 of this invention. When the liquid crystal display which has arranged the acid-resisting layer to the outermost layer using this polarizing plate was produced, the contrast which was excellent since there was reflected [ little / outdoor daylight ] was acquired, and samples 9-15 had further the visibility which was not conspicuous with anti-dazzle property, and was excellent. [ of a reflected image ] When the liquid crystal display was produced combining the optical compensation film which consists of optical anisotropic layers which fixed the orientation of a polarizer, a transparence base material, and discotheque liquid crystal in the sample of above-mentioned this invention still more nearly similarly, and the polarizing plate which becomes a list from a light-scattering layer and visibility was evaluated, there was reflected [ little / outdoor daylight ], the outstanding contrast was acquired and samples 9-15 had further the visibility which was not conspicuous with anti-dazzle property, and was excellent. [ of a reflected image ]

[0139] (Saponification processing of an acid-resisting film) The following processings were performed about said samples 1-15. The 1.5-N sodium-hydroxide water solution was prepared, and it was kept warm to 50-degreeC. The 0.01-N dilute-sulfuric-acid water solution was prepared. After the produced acid-resisting film was immersed in the above-mentioned sodium-hydroxide water solution for 2 minutes, it was immersed in water and the sodium-hydroxide water solution was fully flushed. Subsequently, after being immersed in the above-mentioned dilute-sulfuric-acid water solution for 1 minute, it was immersed in water and the dilute-sulfuric-acid water solution was fully flushed. Furthermore, the acid-resisting film was fully dried by 100-degreeC. Thus, the processed [ saponification ] acid-resisting film was produced.

[0140] a [example 2] PVA film -- the water solution of iodine 2.0 g/l and potassium iodide 4.0 g/l -- 25 degrees C -- 240 seconds -- being immersed -- further -- the water solution of boric-acid 10 g/l -- 25 degrees C -- the tenter drawing machine of the gestalt of Fig.2 of the United States patent disclosure No. 8840 [ 2002 to ] after 60-second immersion -- introducing -- 5.3 times -- extending -- a tenter -- the drawing direction -- receiving -- said -- like Fig.2, you made it crooked and width of face was kept constant after that. After making it dry in 80-degree-C ambient atmosphere, it seceded from the tenter. The bearer rate difference of a tenter clip on either side was less than 0.05%, and the angle which the center line of the film introduced and the center line of the film sent to degree process make was 46 degrees. |L1-L2| is 0.7m, W is 0.7m, and the relation of |L1-L2|=W was suited here. 45 degree of real drawing direction Ax-Cx



in a tenter outlet inclined to the center line 22 of the film sent to degree process. Siwa in a tenter outlet and film deformation were not observed. Furthermore, it dried at Fuji Photo Film FUJITAKKU (cellulose triacetate, retardation value of 3.0nm) which carried out saponification processing, lamination, and 80 more degrees C by having used the PVA(PVA[ by Kuraray Co., Ltd. ]- 117 H)3% water solution as adhesives, and the polarizing plate with an effective width of 650mm was obtained. 45 degrees of absorption shaft orientations of the obtained polarizing plate inclined to the longitudinal direction. The permeability in 550nm of this polarizing plate was 43.7%, and degree of polarization was 99.97%. When it furthermore judged in 310x233mm size like Fig.8 of U.S. Pat. No. 2002 -8840 [ No. ], the polarizing plate with which 45-degree absorption shaft inclined to the side at 91.5% of area effectiveness was obtained. Next, the film in which the samples 1-15 of this invention of an example 1 carried out saponification processing was stuck with the above-mentioned polarizing plate, and the polarizing plate with acid resisting was produced. When the liquid crystal display which has arranged the acid-resisting layer to the outermost layer using this polarizing plate was produced, the contrast which was excellent since there was reflected [ no / outdoor daylight ] was acquired, and samples 9-15 had further the visibility which was not conspicuous with anti-dazzle property, and was excellent. [ of a reflected image ]

[0141] Instead of being "Fuji Photo Film FUJITAKKU (cellulose triacetate, retardation value of 3.0nm)" in polarizing plate production toward which 45-degree absorption shaft of the [example 3] above-mentioned example 2 inclined, the film in which the samples 1-15 of this invention of an example 1 carried out saponification processing was made to rival, and the polarizing plate with acid resisting was produced. When the liquid crystal display which has arranged the acid-resisting layer to the outermost layer using this polarizing plate was produced, the contrast which was excellent like the example 2 since there was reflected [ no / outdoor daylight ] was acquired, and samples 9-15 had further the visibility which was not conspicuous with anti-dazzle property, and was excellent. [ of a reflected image ]

[0142] The samples 1-15 of this invention produced in the [example 4] example 1 1.5 conventions, After being immersed for 2 minutes into a 55-degree C NaOH water solution, neutralize and rinse and saponification processing of the triacetyl cellulose side of the rear face of a film is carried out. Both sides of the polarizer which extended [ was made to adsorb it and ] and produced iodine at polyvinyl alcohol were pasted up and protected on the film which carried out saponification processing of the triacetyl cellulose film (TAC-TD80U, Fuji Photo Film Co., Ltd. make) with a thickness of 80 micrometers on these conditions, and the polarizing plate was produced. Thus, when it stuck with the polarizing plate by the side of a check by looking of the liquid crystal display (it has D-BEF made from Sumitomo 3M which has a polarization selection layer and which is a polarization separation film between a back light and a liquid crystal cell) of the notebook computer of transparency mold TN liquid crystal display loading and the produced polarizing plate was replaced with so that an antireflection film side might serve as the outermost surface, there was reflected [ very little / a background ] and the very high display of display grace was obtained.

[0143] The protection film by the side of the liquid crystal cell of the polarizing plate by the side of a check by looking of the transparency mold TN liquid crystal cell which stuck the samples 1-15 of this invention produced in the [example 5] example 1, And the disc side of a discotheque structural unit leans to the protection film by the side of the liquid crystal cell of the polarizing plate by the side of a back light to the transparence base material side. And the include angle of the disc side of this discotheque structural unit and a transparence base material side to make the angle-of-visibility amplification film (wide view film SA-12B --) which has the optical compensation layer which is changing in the depth direction of an optical anisotropic layer When the Fuji Photo Film Co., Ltd. make was used, it excelled in the contrast in a \*\* room, and the vertical and horizontal angle of visibility was dramatically large, it excelled in visibility extremely, and the high liquid crystal display of display grace was obtained.

[0144] When sticking the samples 1-15 of this invention produced in the [example 6] example 1 through the binder on the glass plate of the front face of an organic electroluminescence display, an echo in a glass front face is suppressed and the display with high visibility might be obtained.

[0145] The polarizing plate with an one side acid-resisting film was produced using the samples 1-15 of this invention produced in the [example 7] example 1, when  $\lambda/4$  plate was stuck on the reverse side of the side which has the antireflection film of a polarizing plate at the glass plate of the front face of lamination and an organic electroluminescence display, the surface echo and the echo from the interior of surface glass were cut, and the high display of visibility was obtained extremely.

[0146]

[Effect of the Invention] By making the maldistribution structure by the non-subtlety particle of this invention form, the acid-resisting film which has good abrasion-proof nature and acid resistibility was able to be obtained. By using this acid-resisting film for the outermost layer of a polarizing plate protection film and an image display device, it excelled in abrasion-proof nature and visibility, and the high display of display grace was able to be obtained.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the mimetic diagram showing an example of the acid-resisting film of this invention.

[Drawing 2] It is the mimetic diagram showing an example of the acid-resisting film of this invention.

[Drawing 3] It is the mimetic diagram showing an example of the acid-resisting film of this invention.

[Drawing 4] It is the mimetic diagram showing an example of the acid-resisting film of this invention.

[Drawing 5] It is the mimetic diagram showing an example of the acid-resisting film of this invention.

[Drawing 6] It is the mimetic diagram showing an example of the acid-resisting film of this invention.

[Drawing 7] It is the mimetic diagram showing the maldistribution structure (base material side) of the low refractive-index layer of this invention.

[Drawing 8] It is the mimetic diagram showing the maldistribution structure (front-face side) of the low refractive-index layer of this invention.

### [Description of Notations]

1 Transparence Base Material

2 Low Refractive-Index Layer

3 Anti-glare Layer

4 Rebound Ace Court Layer

5 High Refractive-Index Layer

6 Medium Refractive Index Layer

7 Non-Subtlety Particle Layer

8 Binder Layer

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DRAWINGS

---

[Drawing 1]

2
1

[Drawing 2]

2
3
1

[Drawing 3]

2
3
4
1

[Drawing 4]

2
4
1

[Drawing 5]

2
5
4
1

[Drawing 6]

2
5
6
4
1

[Drawing 7]

8
---

[Drawing 8]

8
---

---

[Translation done.]



(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)	
G 0 2 B 1/11		B 3 2 B 7/02	1 0 3	2 H 0 4 9
B 3 2 B 7/02	1 0 3	C 0 2 B 5/30		2 H 0 9 1
G 0 2 B 1/10		G 0 2 F 1/1335	5 0 0	2 K 0 0 9
5/30		G 0 2 B 1/10	A	4 F 1 0 0
G 0 2 F 1/1335	5 0 0		Z	
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 26 頁)				

(21)出願番号	特願2002-130719(P2002-130719)	(71)出願人	000003201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成14年5月2日(2002.5.2)	(72)発明者	外園 裕久 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74)代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 (外4名)
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 反射防止フィルムおよびその形成方法、偏光板、画像表示装置

(57)【要約】

【課題】 反射率が低く、耐傷性に優れた、反射防止フィルム及びその反射防止フィルムを用いた画像表示装置を提供する。

【解決手段】 透明支持体上に、透明支持体よりも低い屈折率の低屈折率層を有し、低屈折率層が無機微粒子を含有し、該無機微粒子が低屈折率層内で支持体側もしくは表面側に偏在した構造を有する反射防止フィルム、及びその反射防止フィルムを用いた画像表示装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体上に、透明支持体よりも低い屈折率の低屈折率層を有し、低屈折率層が無機微粒子を含有し、該無機微粒子が低屈折率層内で支持体側もしくは表面側に偏在した構造を有することを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項2】 請求項1に記載の反射防止フィルムを少なくとも片面に有することを特徴とする偏光板。

【請求項3】 請求項1に記載の反射防止フィルム、または請求項2に記載の偏光板を低屈折率層がディスプレイの最表面になるように用いたことを特徴とする画像表示装置。

【請求項4】 透明支持体上に、無機微粒子を含有する低屈折率層用塗布液を1回塗布および硬化し、該無機微粒子を低屈折率層内で支持体側もしくは表面側に偏在させることを特徴とする反射防止フィルムの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、反射防止フィルムおよびその形成方法に関する。特に本発明は、偏光板あるいは液晶表示装置に有利に用いることができる反射防止フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】反射防止フィルムは一般に、陰極管表示装置（CRT）、有機エレクトロルミネッセンス表示装置、プラズマディスプレイパネル（PDP）や液晶表示装置（LCD）のような画像表示装置において、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減するディスプレイの最表面に配置される。

【0003】反射防止フィルムの形成法として、透明支持体上に光学的機能層を塗布により形成する方法は、一般に知られている。反射防止のためには、透明支持体の屈折率よりも低い屈折率を有する層（低屈折率層）を設ける、透明支持体上に高屈折率層を設け、その上に低屈折率層を設ける、等の方法により反射率を下げるができる。このような塗布による反射防止フィルムは、連続で生産できるため、大量生産に向いている。

【0004】また、像の映り込みを表面凹凸による散乱を利用して低下させる防眩技術を塗布による反射防止フィルムに適用する方法も一般に知られている。方法としては、表面凹凸を有する支持体上に反射防止層を塗布する方法や、表面凹凸を形成するためのマツト粒子を反射防止層に導入する方法、および、反射防止フィルムをエンボス加工することにより表面凹凸を形成する方法、などがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】透明支持体上に透明支持体の屈折率よりも低い屈折率を有する層（低屈折率層）を有する反射防止フィルムは、反射率を低減するた

めには低屈折率層を十分に低屈折率化する必要が生じる。例えばトリアセチルセルロースフィルムを支持体とし、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートのUV硬化被膜をハードコート層とする反射防止フィルムで450nmから650nmにおける平均反射率を1.6%以下にするためには屈折率を1.40以下にしなければならない。屈折率1.40以下の素材としては無機物ではフッ化マグネシウムやフッ化カルシウム、有機物ではフッ素含有率の大きい含フッ素化合物が挙げられるが、これらフッ素化合物は凝集力不足および基材との密着不足のためディスプレイの最表面に配置するフィルムとしては耐傷性が不足していた。

【0006】本発明の目的は、反射率が低く、耐傷性に優れた、反射防止フィルムもしくはその反射防止フィルムを用いた画像表示装置を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記（1）～（14）の反射防止フィルムおよび（15）の偏光板および（16）の反射防止フィルムを用いた画像表示装置、および（16）、（17）の反射防止フィルムの形成方法により達成された。

【0008】（1） 透明支持体上に、透明支持体よりも低い屈折率の低屈折率層を有し、低屈折率層が無機微粒子を含有し、該無機微粒子が低屈折率層内で支持体側もしくは表面側に偏在した構造を有することを特徴とする反射防止フィルム。

（2） 該無機微粒子が低屈折率層内で支持体側に偏在した構造を有することを特徴とする（1）に記載の反射防止フィルム。

（3） 低屈折率層が熱または電離放射線により架橋するフッ素化合物と無機微粒子からなることを特徴とする前記（1）または（2）に記載の反射防止フィルム。

（4） 低屈折率層が一般式（1）で表される化合物を含有することを特徴とする前記（1）～（3）のいずれかに記載の反射防止フィルム。

一般式（1）  $(R^1)_m-Si(OR^2)_n$

（一般式（1）式中、 $R^1$  は置換もしくは無置換の、アルキル基またはアリール基を表す。 $R^2$  は置換もしくは無置換の、アルキル基またはアシル基を表す。 $m$ は0～3の整数を表す。 $n$ は1～4の整数を表す。 $m$ と $n$ の合計は4である。）

（5） 無機微粒子が平均粒径0.001～0.2 $\mu m$ のシリカであることを特徴とする前記（1）～（4）のいずれかに記載の反射防止フィルム。

（6） 低屈折率層の下層が高屈折率層であり、かつ高屈折率層と支持体の間に1～10 $\mu m$ の厚さを有するハードコート層が設けられている前記（1）～（7）のいずれかに記載の反射防止フィルム。

（7） 高屈折率層とハードコート層の間に、屈折率が低屈折率層よりも高く、かつ高屈折率層よりは低い中屈

折率層が設けられている前記(8)記載の反射防止フィルム。

(8) 低屈折率層の下層が $1\sim 10\mu\text{m}$ の厚さを有するハードコート層である前記(1)～(7)のいずれかに記載の反射防止フィルム。

(9) 低屈折率層とハードコート層の間に、高屈折率ハードコート層を有し、高屈折率ハードコート層が、 $1.57\sim 2.00$ の屈折率を有し、かつ平均粒径 $0.3\sim 20\mu\text{m}$ のマト剤粒子を有し、防眩性を有することを特徴とする前記(8)記載の反射防止フィルム。

(10) ハードコート層が平均粒径 $0.3\sim 20\mu\text{m}$ のマト剤粒子を有し、防眩性を有することを特徴とする前記(10)記載の反射防止フィルム。

(11) ハードコート層が $1.57\sim 2.00$ の屈折率を有することを特徴とする前記(8)または(10)記載の反射防止フィルム。

(12) 透明支持体がトリアセチルセルロースフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、またはポリエチレンナフタレートフィルムであることを特徴とする前記(1)～(11)のいずれかに記載の反射防止フィルム。

(13) 低屈折率層が、無機微粒子を含有する低屈折率層用塗布液を1回塗布および硬化することにより形成されたことを特徴とする前記(1)～(12)のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

(14) 前記(1)～(13)のいずれか1項に記載の反射防止フィルムを少なくとも片面に有することを特徴とする偏光板。

(15) 前記(1)～(13)のいずれか1項に記載の反射防止フィルムまたは前記(14)に記載の偏光板を低屈折率層がディスプレイの最表層になるように用いたことを特徴とする画像表示装置。

(16) 透明支持体上に、無機微粒子を含有する低屈折率層用塗布液を1回塗布および硬化し、該無機微粒子を低屈折率層内で支持体側もしくは表面側に偏在させることを特徴とする反射防止フィルムの形成方法。

(17) 低屈折率層用塗布液の塗布直後の乾燥温度が $80\sim 140^\circ\text{C}$ であることを特徴とする前記(16)記載の反射防止フィルムの形成方法。

【0009】

【発明の実施の形態】〔反射防止フィルムの構成〕図1は、最も基本的な反射防止フィルムの構成を示す断面模式図である。図1に示す反射防止フィルムは、透明支持体(1)上に、本発明の低屈折率層(2)が設けられている。図2は、反射防止フィルムの別の構成を示す断面模式図である。図2に示す反射防止フィルムは、透明支持体(1)上に、防眩層(3)、本発明の低屈折率層(2)が順次設けられている。図3は、反射防止フィルムのまた別の構成を示す断面模式図である。図3に示す反射防止フィルムは、透明支持体(1)上に、ハードコ

ート層(4)、防眩層(3)、本発明の低屈折率層(2)が順次設けられている。

【0010】図4は、反射防止フィルムのさらに別の構成を示す断面模式図である。図4に示す反射防止フィルムは、透明支持体(1)上に、ハードコート層(4)、本発明の低屈折率層(2)が順次設けられている。図5は、反射防止フィルムのさらにまた別の構成を示す断面模式図である。図5に示す反射防止フィルムは、透明支持体(1)上に、ハードコート層(4)、高屈折率層(5)、本発明の低屈折率層(2)が順次設けられている。図6は、反射防止フィルムの他の構成を示す断面模式図である。図6に示す反射防止フィルムは、透明支持体(1)上に、ハードコート層(4)、中屈折率層(6)、高屈折率層(5)、本発明の低屈折率層(2)が順次設けられている。

【0011】〔低屈折率層内の無機微粒子の偏在構造〕本発明では、無機微粒子を含有する低屈折率層内で無機微粒子が支持体側あるいは表面側に、膜厚方向に、偏在した構造を有する。ここで無機微粒子の偏在部分を無機微粒子層と呼ぶが、該無機微粒子層は無機微粒子成分単独からなる層ではなく、その他の成分を含む。この無機微粒子層の層厚は添加した無機微粒子の少なくとも95体積%を含む範囲の層厚を指す。このとき無機微粒子層の範囲の取り方は、層厚が最小になるような範囲を取ることとする。又、無機微粒子の存在分布は支持体側あるいは表面側に高濃度であり、濃度勾配を有する。この無機微粒子偏在構造を無機微粒子を含有する低屈折率層用塗布液を1回塗布および硬化することにより形成できることが本発明の特徴である。

【0012】本発明の低屈折率層の無機微粒子偏在構造中の無機微粒子層が支持体側あるいは表面側のいずれでもかまわないが、支持体側である方が膜強度および耐擦傷性が良好であり好ましい。無機微粒子層が支持体側であるときの無機微粒子偏在構造の断面の例を図7に示した。本発明の無機微粒子偏在構造は、無機微粒子の1次粒子が塗布膜の乾燥過程で層内で沈積し、図7に示すような無機微粒子偏在構造が生じたものを指す。本発明の低屈折率層における無機微粒子層7以外の部分は無機微粒子を含まないことならバインダーを主成分とするバインダー層8と見ることができる。無機微粒子層が表面側であるときの無機微粒子偏在構造の断面の例を図8に示した。本発明の無機微粒子偏在構造は、無機微粒子の1次粒子が塗布膜の乾燥過程で上層に偏析し、図8に示すような無機微粒子偏在構造が生じたものを指す。

【0013】本発明の無機微粒子偏在構造の好ましい態様は、無機微粒子層の層厚が $5\sim 90\text{nm}$ 、好ましくは $20\sim 80\text{nm}$ 、より好ましくは $30\sim 70\text{nm}$ 、である。低屈折率層全体の層厚としては $50\sim 120\text{nm}$ 、好ましくは $70\sim 100\text{nm}$ 、より好ましくは $75\sim 95\text{nm}$ である。低屈折率層全体の層厚に対する無機微粒



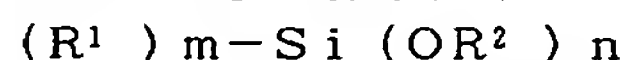
子層の層厚の比率は5%以上75%以下、好ましくは10%以上60%以下である。無機微粒子偏在構造の無機微粒子層の層厚はフィルム断面のTEM写真あるいはSEM写真を解析することにより求めることができる。

【0014】本発明では、無機微粒子偏在構造が形成されることにより、著しく耐擦傷性が良化することができた。形成された無機微粒子偏在構造の支持体側が無機微粒子の場合は、硬い無機微粒子の充填層が下地との界面近傍の破壊あるいは剥離を抑制することにより深い傷の発生が少なくなり、傷が目立たなくなることにより耐擦傷性が著しく良化していると考えられる。形成された無機微粒子偏在構造の表面側が無機微粒子の場合は、硬い無機微粒子の充填層が表層の破壊を抑制することにより傷の発生が少なくなり、耐擦傷性が良化していると考えられる。

【0015】本発明の無機微粒子偏在構造が形成される機構は明らかではないが、塗布直後の乾燥温度が高い方が無機微粒子偏在構造を形成しやすい。塗布直後の乾燥温度は室温～150℃が好ましく、より好ましくは60～120℃である。乾燥時間の範囲は、好ましくは10秒～20分、より好ましくは30秒～10分、さらに好ましくは1分～5分である。本発明の無機微粒子偏在構造の形成方法は特に制限はなく、結果的に該構造を形成すれば良い。以下に該構造を形成するのに好ましい態様を説明する。

【0016】本発明の低屈折率層に用いられる無機微粒子としては低屈折率のものが好ましく用いられ、屈折率としては1.30～1.49が好ましく、無機微粒子の好ましいものは、シリカ、フッ化マグネシウムであり、特にシリカが好ましい。該無機微粒子の平均粒径は0.001～0.2μmであることが好ましく、0.001～0.05μmであることがより好ましい。微粒子の粒径はなるべく均一（単分散）であることが好ましい。該無機微粒子の添加量は、低屈折率層の全質量の5～90質量%であることが好ましく、10～70質量%であると更に好ましく、10～50質量%が特に好ましい。本発明では該無機微粒子を表面処理を施して用いることが特に好ましい。表面処理法としてはプラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理とカップリング剤を使用する化学的表面処理があるが、カップリング剤の使用が好ましい。カップリング剤としては、一般式(1)の化合物も含めたオルガノアルコキシメタル化合物（例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤）が好ましく用いられる。該無機微粒子がシリカの場合はシランカップリング処理が特に有効であり、一般式(1)の化合物が好ましい。

【0017】一般式(1)



一般式(1)式中、 $R^1$ は置換もしくは無置換のアルキル基もしくは、アリアル基を表す。 $R^2$ は置換もしくは

無置換のアルキル基もしくはアシル基を表す。 $m$ は0～3の整数を表す。 $n$ は1～4の整数を表す。 $m$ と $n$ の合計は4である。

【0018】一般式(1)で表される化合物について説明する。一般式(1)において $R^1$ は置換もしくは無置換の、アルキル基またはアリアル基を表す。アルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヘキシル、*t*-ブチル、*sec*-ブチル、ヘキシル、デシル、ヘキサデシル等が挙げられる。アルキル基として好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは1～6のものである。アリアル基としてはフェニル、ナフチル等が挙げられ、好ましくはフェニル基である。置換基としては特に制限はないが、ハロゲン（フッ素、塩素、臭素等）、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アルキル基（メチル、エチル、*i*-プロピル、プロピル、*t*-ブチル等）、アリアル基（フェニル、ナフチル等）、芳香族ヘテロ環基（フリル、ピラゾリル、ピリジル等）、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、*i*-プロポキシ、ヘキシルオキシ等）、アリアルオキシ（フェノキシ等）、アルキルチオ基（メチルチオ、エチルチオ等）、アリアルチオ基（フェニルチオ等）、アルケニル基（ビニル、1-プロペニル等）、アルコキシシリル基（トリメトキシシリル、トリエトキシシリル等）、アシルオキシ基（アセトキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等）、アリアルオキシカルボニル基（フェノキシカルボニル等）、カルバモイル基（カルバモイル、*N*-メチルカルバモイル、*N*, *N*-ジメチルカルバモイル、*N*-メチル-*N*-オクチルカルバモイル等）、アシルアミノ基（アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、アクリルアミノ、メタクリルアミノ等）等が好ましい。これらのうちで更に好ましくは水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アルキル基、アルコキシシリル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基であり、特に好ましくはエポキシ基、重合性のアシルオキシ基（アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ）、重合性のアシルアミノ基（アクリルアミノ、メタクリルアミノ）である。またこれら置換基は更に置換されていても良い。 $R^2$ は置換もしくは無置換の、アルキル基またはアシル基を表す。アルキル基、アシル基ならびに置換基の説明は $R^1$ と同じである。 $R^2$ として好ましくは無置換のアルキル基または無置換のアシル基であり、特に好ましくは無置換のアルキル基である。 $m$ は0～3の整数を表す。 $n$ は1～4の整数を表す。 $m$ と $n$ の合計は4である。 $R^1$ もしくは $R^2$ が複数存在するとき、複数の $R^1$ もしくは $R^2$ はそれぞれ同じであっても異なっても良い。 $m$ として好ましくは0、1、2であり、特に好ましくは1である。

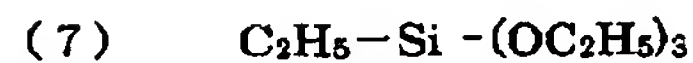
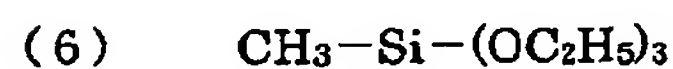
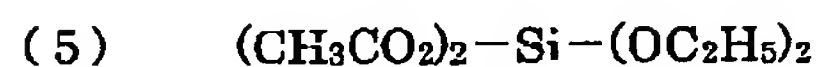
【0019】以下に一般式(1)で表される化合物の具



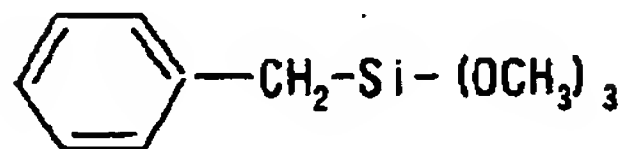
体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0020】

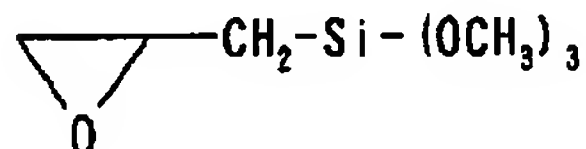
【化1】



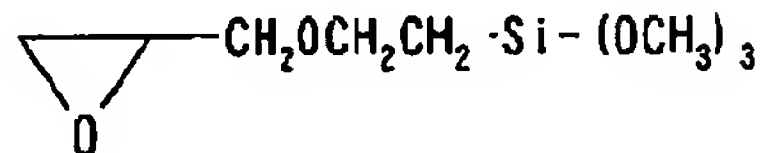
(9)



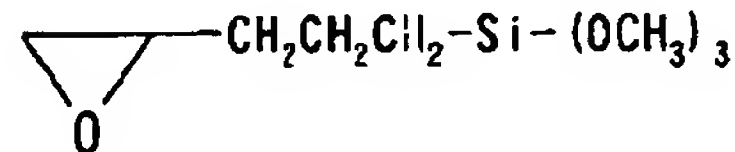
(10)



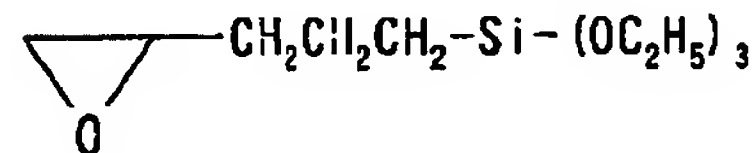
(11)



(12)



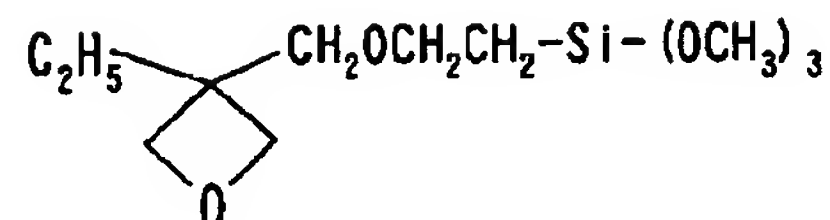
(13)



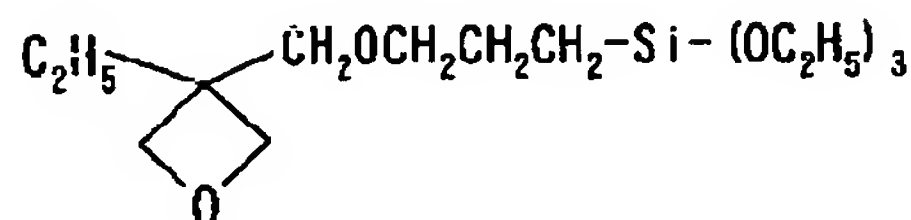
【0021】

【化2】

(14)



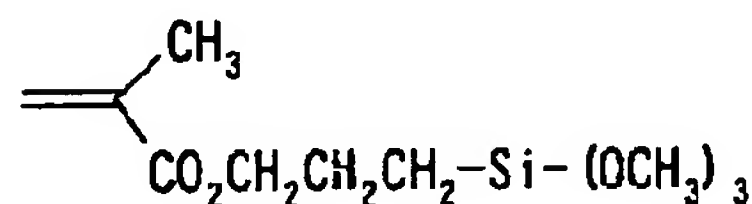
(15)



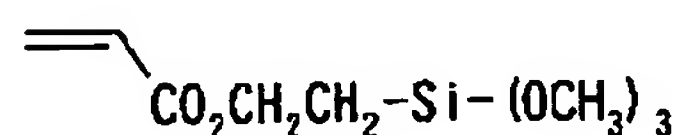
(18)



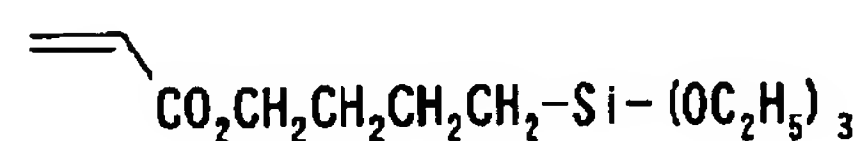
(19)



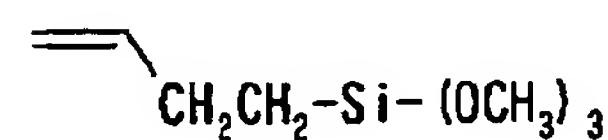
(20)



(21)



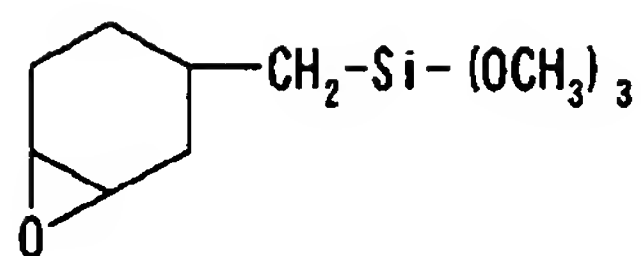
(22)



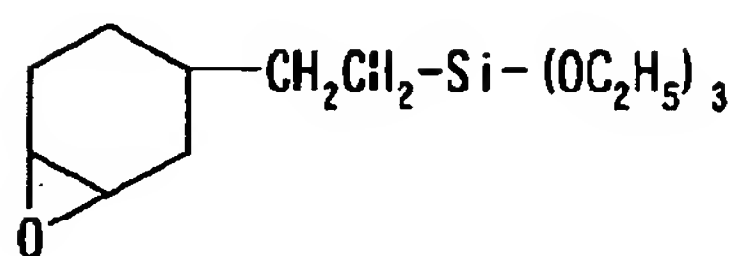
【0022】

【化3】

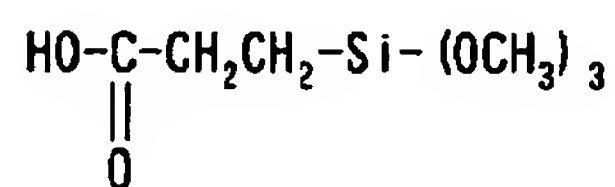
(23)



(24)



(25)



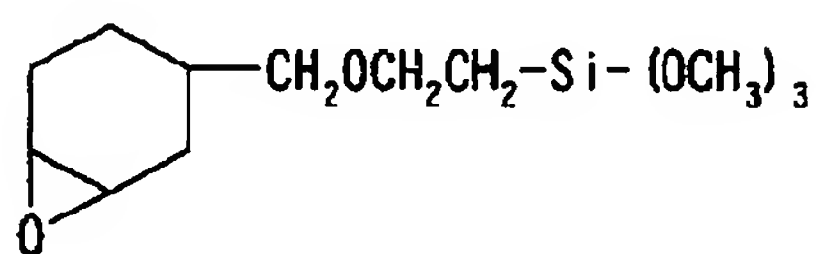
(26)



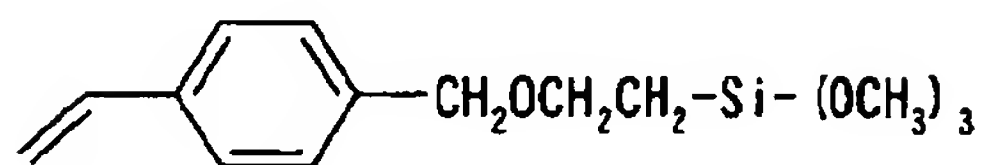
(27)



(28)



(29)



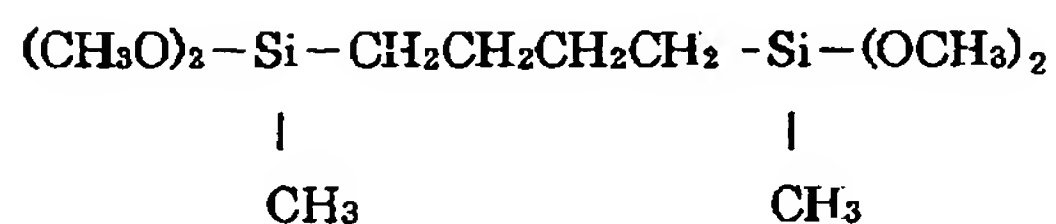
(30)



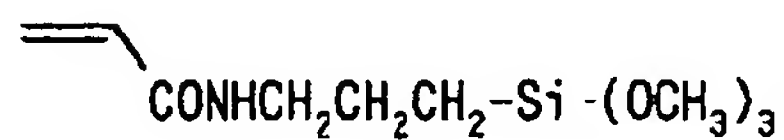
(31)



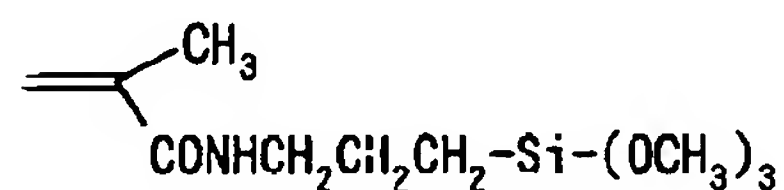
(32)



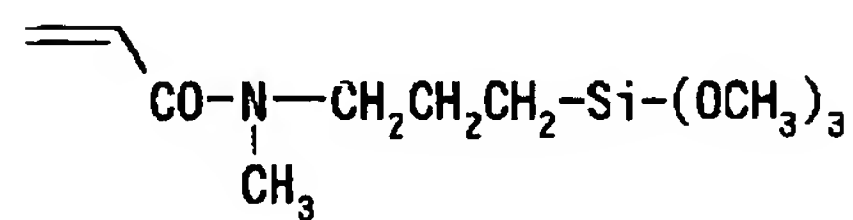
(33)



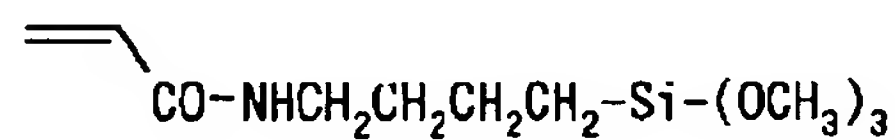
(34)



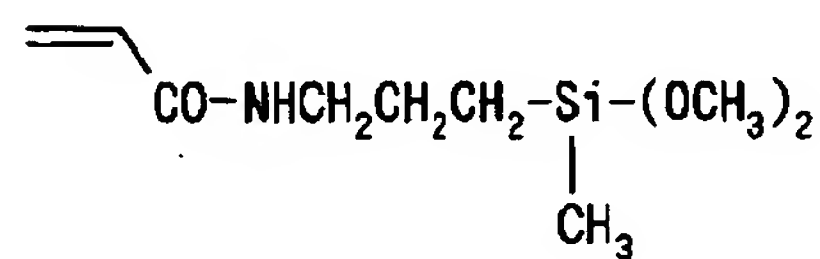
(35)



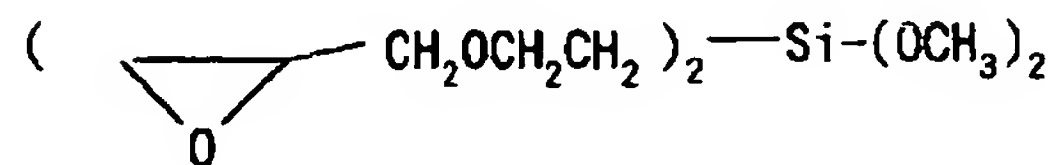
(36)



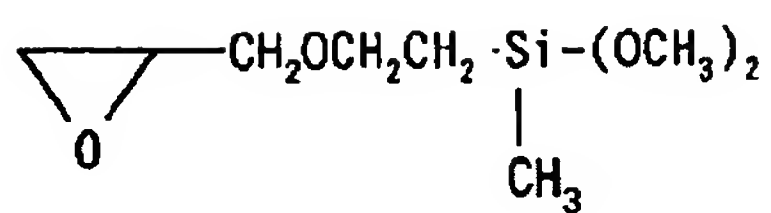
(37)



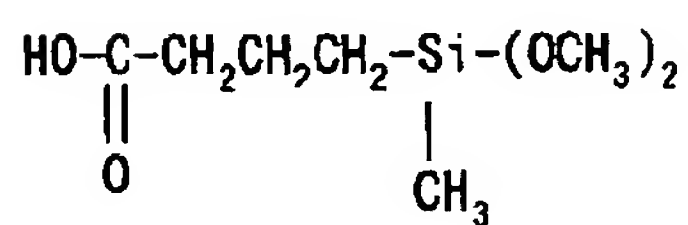
(38)



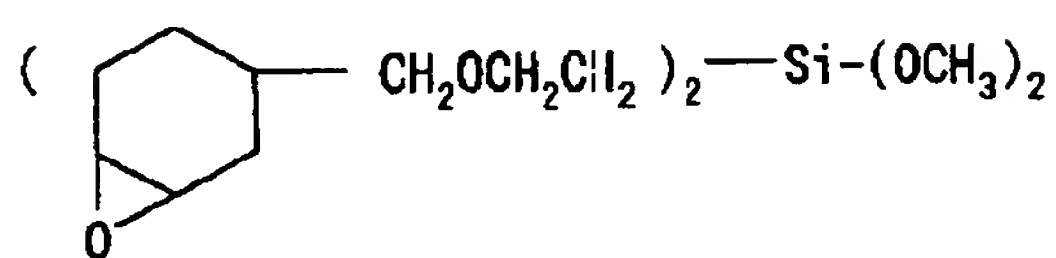
(39)



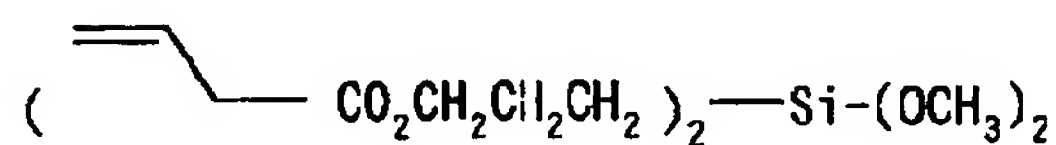
(40)



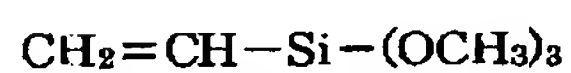
(41)



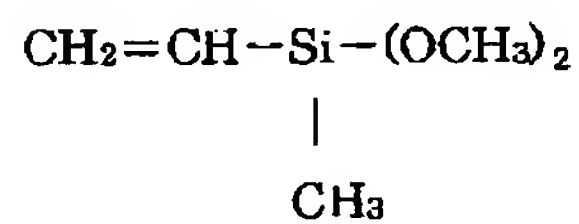
(42)



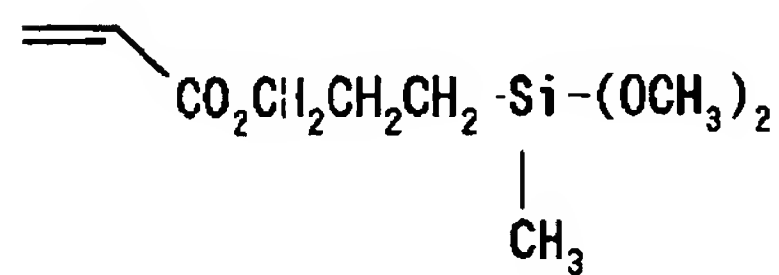
(43)



(44)

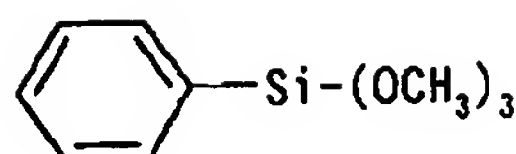


(45)

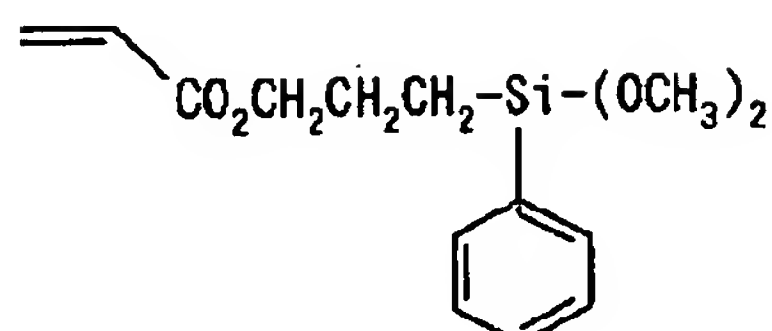




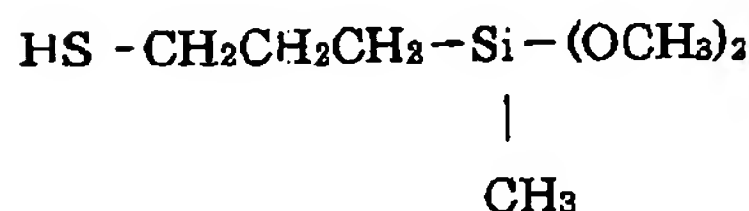
(46)



(47)



(48)



【0026】これらの具体例の中で、(1)、(12)、(18)、(19)等が特に好ましい。

【0027】一般式(1)の化合物は、低屈折率層の無機微粒子の表面処理剤として該層塗布液調製以前にあらかじめ表面処理を施すために用いてもよいが、本発明では特に、該層塗布液調製時に塗布液中に添加して用いることが好ましい。好ましい添加量としては、無機微粒子に対して0.5～1000質量%、より好ましくは5～900質量%、さらに好ましくは50～700質量%である。このとき、過剰なシランカップリング剤は塗布乾燥の過程で蒸発させる事が好ましい。

【0028】〔低屈折率層〕本発明の低屈折率層について

$$m\lambda/4 \times 0.7 < n_1 d_1 < m\lambda/4 \times 1.3 \quad \text{数式 (I)}$$

【0030】式中、mは正の奇数であり、 $n_1$ は低屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_1$ は低屈折率層の膜厚(nm)である。また、 $\lambda$ は波長であり、500～550nmの範囲の値である。なお、上記数式(I)を満たすとは、上記波長の範囲において数式(I)を満たすm(正の奇数、通常1である)が存在することを意味している。

【0031】本発明の低屈折率層を形成する素材のうち、前述の無機微粒子以外の素材について以下に説明する。

【0032】本発明の低屈折率層は、屈折率の低いポリマー、あるいは屈折率の低い化合物とポリマーとの混合物から形成する。また、特開平9-288201号公報に記載されているように、光の波長以下のサイズの空気または真空からなるマイクロボイドを均一に形成することによって、低屈折率を達成することもできる。

【0033】屈折率の低い化合物としては、フッ素化合物あるいはケイ素化合物が用いられる。フッ素化合物とケイ素化合物とを併用してもよい。好ましくはフッ素化

て以下に説明する。本発明の反射防止フィルムの低屈折率層の屈折率は透明支持体の屈折率より低く、本発明の反射防止フィルムの低屈折率層の屈折率は、1.38～1.49が好ましく、より好ましくは1.38～1.44の範囲にある。本発明の場合、低屈折率層が無機微粒子偏在構造を持つが、該無機微粒子層は低屈折率層内で明確な界面を持たないため、低屈折率層全体の屈折率は低屈折率層内全成分の屈折率の体積平均で定義される。また膜厚は低屈折率層全体で定義する。さらに、低屈折率層は下記数式(I)を満たすことが低反射率化の点で好ましい。

【0029】

化合物である。

【0034】ケイ素化合物は、下記式で表される有機置換ケイ素系化合物が好ましい。

【0035】 $R_3 a R_4 b Si X_{4-(a+b)}$

式中、 $R_3$ および $R_4$ は、それぞれ、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはフルオロアルキル基であり；Xは、アルコキシ基、アルコシアルコキシ基、ハロゲン原子およびアシルオキシ基からなる群より選ばれる加水分解可能な置換基であり；a、bは、それぞれ、0、1または2であって、 $a+b$ は1または2である。アルキル基、アルケニル基、アリール基およびフルオロアルキル基は、置換基(例、ハロゲン原子、エポキシ基、アミノ、メルカプト、メタクリルオキシ、シアノ)を有していてもよい。上記ケイ素化合物の加水分解生成物を用いてもよい。

【0036】低屈折率層に用いられるフッ素化合物としては、フッ素原子を有するモノマーを重合して形成した含フッ素ポリマーが好ましい。含フッ素ポリマーが架橋性官能基を有し、塗布後に架橋することがさらに好まし

い。架橋方法としては、熱または電離放射線により架橋することが好ましい。熱架橋性の含フッ素ポリマーの具体例としてはオプスターJN7228（商品名、屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー、フッ素含率約36質量%、JSR（株）製）などがある。電離放射線架橋性の含フッ素ポリマーとしては、側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリマーが好ましい。これらのエチレン性不飽和基を有するポリマーの架橋は電離放射線の照射により行うことができる。このとき光ラジカル開始剤を添加するとさらに好ましい。光ラジカル重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート、 $\alpha$ -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチオキサントン類等が挙げられる。特に、光開裂型の光ラジカル重合開始剤が好ましい。光開裂型の光ラジカル重合開始剤については、最新UV硬化技術（P. 159, 発行人：高薄一弘、発行所：（株）技術情報協会、1991年発行）に記載されている市販の光開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、日本チバガイギー（株）製のイルガキュア（651, 184, 907）等が挙げられる。光重合開始剤は、含フッ素ポリマー100質量部に対して、0.1～15質量部の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは1～10質量部の範囲である。光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の具体例として、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンを挙げる事ができる。電離放射線架橋性の含フッ素ポリマーの別の例としては、側鎖に酸触媒架橋性の官能基を有するポリマーを電離放射線酸発生剤と組み合わせる方法、および側鎖に塩基触媒反応性の官能基を有するポリマーを電離放射線塩基発生剤とを組み合わせる方法、がある。前者がより好ましく、酸触媒架橋性の官能基としてはエポキシ基が好ましい。電離放射線酸発生剤としては光酸発生剤が好ましく、具体的にはトリアリールスルホニウム塩類およびジアリールヨードニウム塩類が好ましい。光酸発生剤は、含フッ素ポリマー100質量部に対して、0.1～15質量部の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは1～10質量部の範囲である。電離放射線としてはUV、光、電子線、放射線などが利用できるが、光が好ましい。光のなかでもUVが好ましい。UVの光源としてはメタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、などが好ましく、メタルハライドランプがより好ましい。UVの照度および照射量は、ベースへの悪影響がない限りはなるべく大きい方が好ましく、照度：50～1000mW/cm<sup>2</sup>、照射量：200～1000mJ/cm<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは照度：150～600mW/cm<sup>2</sup>、照射量：250～900mJ/cm<sup>2</sup>である。

【0037】含フッ素ポリマーの物性としては、動摩擦係数0.03～0.15、水に対する接触角90～12

0°を有する事が好ましい。

【0038】フッ素原子を有するモノマー単位的具体例としては、例えばフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール等）、（メタ）アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類（例えばビスコート6FM（大阪有機化学製）やM-2020（ダイキン製）等）、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等である。架橋性基付与のためのモノマーとしてはグリシジルメタクリレートのように分子内にあらかじめ架橋性官能基を有する（メタ）アクリレートモノマーの他、カルボキシ基やヒドロキシ基、アミノ基、スルホン酸基等を有する（メタ）アクリレートモノマー（例えば（メタ）アクリル酸、メチロール（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アリルアクリレート等）が挙げられる。後者は共重合の後、架橋構造を導入できることが特開平10-25388号公報および特開平10-147739号公報に知られている。

【0039】また、上記含フッ素モノマーを構成単位とするポリマーだけでなく、フッ素原子を含有しないモノマーとの共重合体を用いてもよい。併用可能なモノマー単位には特に限定はなく、例えばオレフィン類（エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等）、スチレン誘導体（スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等）、ビニルエーテル類（メチルビニルエーテル等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等）、アクリルアミド類（*N*-tert-ブチルアクリルアミド、*N*-シクロヘキシルアクリルアミド等）、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げる事ができる。

【0040】本発明に係る低屈折率層を形成するために用いる塗布液の溶媒組成としては、単独および混合のいずれでもよい。下層に防眩層を有する場合は、溶媒の乾燥速度が遅くなりすぎると塗布膜厚にムラが生じ、反射率が高くなってしまうため、沸点が100℃以下の溶媒が50～100%であることが好ましく、より好ましくは80～100%、より好ましくは90～100%である。

【0041】沸点が100℃以下の溶媒としては、例えば、ヘキサン（沸点68.7℃）、ヘプタン（98.4）、シクロヘキサン（80.7）、ベンゼン（80.1）などの炭化水素類、ジクロロメタン（39.8）、

クロロホルム ( 61. 2 )、四塩化炭素 ( 76. 8 )、1, 2-ジクロロエタン ( 83. 5 )、トリクロロエチレン ( 87. 2 ) などのハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル ( 34. 6 )、ジイソプロピルエーテル ( 68. 5 )、ジプロピルエーテル ( 90. 5 )、テトラヒドロフラン ( 66 ) などのエーテル類、ギ酸エチル ( 54. 2 )、酢酸メチル ( 57. 8 )、酢酸エチル ( 77. 1 )、酢酸イソプロピル ( 89 ) などのエステル類、アセトン ( 56. 1 )、2-ブタノン (=メチルエチルケトン、79. 6) などのケトン類、メタノール ( 64. 5 )、エタノール ( 78. 3 )、2-プロパノール ( 82. 4 )、1-プロパノール ( 97. 2 ) などのアルコール類、アセトニトリル ( 81. 6 )、プロピオニトリル ( 97. 4 ) などのシアノ化合物類、二硫化炭素 ( 46. 2 )、などがある。このうちケトン類、エステル類が好ましく、特に好ましくはケトン類である。ケトン類の中では2-ブタノンが特に好ましい。沸点が100℃を以上の溶媒としては、例えば、オクタン ( 125. 7 )、トルエン ( 110. 6 )、キシレン ( 138 )、テトラクロロエチレン ( 121. 2 )、クロロベンゼン ( 131. 7 )、ジオキサン ( 101. 3 )、ジブチルエーテル ( 142. 4 )、酢酸イソブチル ( 118 )、シクロヘキサノン ( 155. 7 )、2-メチル-4-ペンタノン (=MIBK、115. 9)、1-ブタノール ( 117. 7 )、N, N-ジメチルホルムアミド ( 153 )、N, N-ジメチルアセトアミド ( 166 )、ジメチルスルホキシド ( 189 )、などがある。好ましくは、シクロヘキサノン、2-メチル-4-ペンタノン、である。

【0042】本発明に係る低屈折率層成分を前述の組成の溶媒で希釈することにより本発明の低屈折率層用塗布液が調製される。塗布液濃度は、塗布液の粘度、低屈折率層素材の比重などを考慮して適宜調節される事が好ましいが、0. 1～20質量%が好ましく、より好ましくは1～10質量%である。

【0043】〔防眩層〕本発明の反射防止フィルムは必要に応じ、低屈折率層よりも下層に、表面に微細な凹凸を有する防眩層を設けることができる。また、必要に応じ、防眩性ハードコート層の下層に平滑なハードコート層を設けることができる。

【0044】本発明の反射防止フィルムでは膜強度を向上させる目的で各層に無機微粒子を添加することが好ましい。各層に添加する無機微粒子はそれぞれ同じでも異なっても良く、各層の屈折率、膜強度、膜厚、塗布性などの必要性能に応じて、種類、添加量、は適宜調節されることが好ましい。本発明に使用する無機微粒子形状は特に制限されるものではなく、例えば、球状、板状、繊維状、棒状、不定形、中空等のいずれも好ましく用いられるが、球状が分散性がよくより好ましい。また、無機微粒子の種類についても特に制限されるもので

はないが、非晶質のものが好ましく用いられ、金属の酸化物、窒化物、硫化物またはハロゲン化物からなることが好ましく、金属酸化物が特に好ましい。金属原子としては、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Zn、Fe、Cu、Ti、Sn、In、W、Y、Sb、Mn、Ga、V、Nb、Ta、Ag、Si、B、Bi、Mo、Ce、Cd、Be、PbおよびNi等が挙げられる。無機微粒子の平均粒子径は、透明な硬化膜を得るためには、0.001～0.2μmの範囲内の値とするのが好ましく、より好ましくは0.001～0.1μm、さらに好ましくは0.001～0.06μmである。ここで、粒子の平均粒径はコールターカウンターにより測定される。

【0045】本発明における無機微粒子の使用法は特に制限されるものではないが、例えば、乾燥状態で使用することができるし、あるいは水または有機溶媒に分散した状態で使用することもできる。本発明において、無機微粒子の凝集、沈降を抑制する目的で、分散安定化剤を併用することも好ましい。分散安定化剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体、ポリアミド、リン酸エステル、ポリエーテル、界面活性剤および、一般式(1)の化合物も含め、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、等を使用することができる。特にシランカップリング剤が硬化後の皮膜が強いので好ましい。分散安定化剤としてのシランカップリング剤の添加量は特に制限されるものではないが、例えば、無機微粒子100質量部に対して、1質量部以上の値とするのが好ましい。また、分散安定化剤の添加方法も特に制限されるものではないが、予め加水分解したものを添加することもできるし、あるいは、分散安定化剤であるシランカップリング剤と無機微粒子とを混合後、さらに加水分解および縮合する方法を採ることができるが、後者の方がより好ましい。また、一般式(1)の化合物は、無機フィラーの分散安定化剤として用いられる以外に、さらに各層のバインダー構成成分の一部として、塗布液調製時の添加剤としても用いることが好ましい。

【0046】本発明の防眩性ハードコート層について以下に説明する。防眩性ハードコート層はハードコート性を付与するためのバインダー、防眩性を付与するためのマット粒子、および高屈折率化、架橋収縮防止、高強度化のための無機微粒子、から形成される。バインダーとしては、飽和炭化水素鎖またはポリエーテル鎖を主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素鎖を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。また、バインダーポリマーは架橋構造を有することが好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有するバインダーポリマーとしては、エチレン性不飽和モノマーの重合体が好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有し、かつ架橋構造を有するバインダーポリマーとして



は、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの（共）重合体が好ましい。高屈折率にするには、このモノマーの構造中に芳香族環や、フッ素以外のハロゲン原子、硫黄原子、リン原子、及び窒素原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含むことが好ましい。

【0047】二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ジクロヘキサジエジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1, 2, 3-シクロヘキサントトラメタアクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート）、ビニルベンゼンおよびその誘導体（例、1, 4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1, 4-ジビニルシクロヘキサノン）、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）およびメタクリルアミドが挙げられる。上記モノマーは2種以上併用してもよい。

【0048】高屈折率モノマーの具体例としては、ビス（4-メタクリロイルチオフェニル）スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が挙げられる。これらのモノマーも2種以上併用してもよい。

【0049】これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合は、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。従って、エチレン性不飽和基を有するモノマー、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤、マツト粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して防眩性反射防止フィルムを形成することができる。光ラジカル重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート、 $\alpha$ -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチオキサントン類等が挙げられる。特に、光開裂型の光ラジカル重合開始剤が好ましい。光開裂型の光ラジカル重合開始剤については、最新UV硬化技術（P. 159, 発行人：高薄一弘、発行所：（株）技術情報協会、1991年発行）に記載されている。市販の光開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、日本チバガイギー（株）製のイルガキュア（651, 184, 907）等

が挙げられる。光重合開始剤は、多官能モノマー100質量部に対して、0.1～15質量部の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは1～10質量部の範囲である。光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の具体例として、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンを挙げることができる。

【0050】ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化合物の開環重合体が好ましい。多官能エポキシ化合物の開環重合は、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。従って、多官能エポキシ化合物、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤、マツト粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して防眩性反射防止フィルムを形成することができる。

【0051】二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりにまたはそれに加えて、架橋性官能基を有するモノマーを用いてポリマー中に架橋性官能基を導入し、この架橋性官能基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、本発明において架橋性官能基は、すぐには反応を示すものではなくとも、分解した結果反応性を示すものであってもよい。これら架橋性官能基を有するバインダーポリマーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

【0052】防眩性ハードコート層には、防眩性付与の目的で、平均粒径が0.3～20 $\mu$ m、好ましくは1～10 $\mu$ m、より好ましくは1.5～7.0 $\mu$ mのマツト粒子、例えば無機化合物の粒子または樹脂粒子が含有される。マツト粒子は大きすぎると表面の質感が悪化し、小さすぎると防眩効果がなくなってしまう。上記マツト粒子の具体例としては、例えばシリカ粒子、TiO<sub>2</sub>粒子等の無機化合物の粒子；架橋アクリル粒子、架橋スチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子等の樹脂粒子が好ましく挙げられる。なかでも架橋スチレン粒子が好ましい。マツト粒子の形状は、真球あるいは不定形のいずれも使用できる。また、異なる2種以上のマツト粒子を併用して用いてもよい。上記マツト粒子は、形成された防眩性ハードコート層中のマツト粒子



量が好ましくは $10 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $30 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ となるように防眩性ハードコート層に含有される。また、特に好ましい態様は、マット粒子として架橋スチレン粒子を用い、防眩性ハードコート層の膜厚の2分の1よりも大きい粒径の架橋スチレン粒子が、該架橋スチレン粒子全体の $40 \sim 100\%$ を占める態様である。ここで、マット粒子の粒度分布はコールターカウンター法により測定し、測定された分布を粒子数分布に換算する。

【0053】防眩性ハードコート層には、層の屈折率を高めるために、上記のマット粒子に加えて、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなり、平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.06 \mu\text{m}$ 以下である無機微粒子が含有されることが好ましい。また逆に、マット粒子との屈折率差を大きくするために、高屈折率マット粒子を用いた防眩性ハードコート層では層の屈折率を低目に保つためにケイ素の酸化物を用いることも好ましい。好ましい粒径は前述の無機微粒子と同じである。防眩性ハードコート層に用いられる無機微粒子の具体例としては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ITO}$ と $\text{SiO}_2$ 等が挙げられる。 $\text{TiO}_2$ および $\text{ZrO}_2$ が高屈折率化の点で特に好ましい。該無機微粒子は表面をシランカップリング処理又はチタンカップリング処理されることも好ましく、微粒子表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。これらの無機微粒子の添加量は、防眩性ハードコート層の全質量の $10 \sim 90\%$ であることが好ましく、より好ましくは $20 \sim 80\%$ であり、特に好ましくは $30 \sim 75\%$ である。なお、このような微粒子は、粒径が光の波長よりも十分小さいために散乱が生じず、バインダーポリマーに該微粒子が分散した分散体は光学的に均一な物質として振舞う。

【0054】本発明の防眩性ハードコート層のバインダーおよび無機微粒子の混合物の合計の屈折率は、 $1.48 \sim 2.00$ であることが好ましく、より好ましくは $1.50 \sim 2.00$ 、さらに好ましくは $1.57 \sim 2.00$ である。防眩性ハードコート層のバインダーの屈折率は低すぎると反射防止効果が悪化し、高すぎると反射光の色味が悪化する。屈折率を上記範囲とするには、バインダー及び無機微粒子の種類及び量割合を適宜選択すればよい。どのように選択するかは、予め実験的に容易に知ることができる。

【0055】本発明の防眩性ハードコート層は、特に塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状均一性を確保するために、フッ素系、シリコン系の何れかの界面活性剤、あるいはその両者を防眩層形成用の塗布組成物中に含有する。特にフッ素系の界面活性剤は、より少ない添加量

において、本発明の防眩性反射防止フィルムの塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状故障を改良する効果が現れるため、好ましく用いられる。フッ素系の界面活性剤の好ましい例としては、スリーエム社製のフロラードFC-431等のパーフルオロアルキルスルホン酸アミド基含有ノニオン、大日本インキ社製のメガファックF-171、F-172、F-173、F-176PF等のパーフルオロアルキル基含有オリゴマー等が挙げられる。シリコン系の界面活性剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール等のオリゴマー等の各種の置換基で側鎖や主鎖の末端が変性されたポリジメチルシロキサン等が挙げられる。

【0056】しかしながら、上記のような界面活性剤を使用することにより、防眩層表面にF原子を含有する官能基および／またはSi原子を有する官能基が偏析することにより防眩層の表面エネルギーが低下し、上記防眩層上に低屈折率層をオーバーコートしたときに反射防止性能が悪化する問題が生じる。これは低屈折率層を形成するために用いられる塗布組成物の濡れ性が悪化するために低屈折率層の膜厚の目視では検知できない微小なムラが悪化するためと推定される。このような問題を解決するためには、フッ素系および／またはシリコン系の界面活性剤の構造と添加量を調整することにより、防眩層の表面エネルギーを好ましくは $25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \sim 70 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ に、より好ましくは $35 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \sim 70 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ に制御することが効果的であり、さらに後述するように低屈折率層の塗布溶剤を $50 \sim 100$ 質量パーセントが $100^\circ\text{C}$ 以下の沸点を有するものとするのが効果的であることを見出した。また、上記のような表面エネルギーを実現するためには、X線光電子分光法で測定したフッ素原子由来のピークと炭素原子由来のピークの比であるF/Cが $0.40$ 以下、および／またはシリコン原子由来のピークと炭素原子由来のピークの比であるSi/Cが $0.30$ 以下であることが必要である。

【0057】防眩性ハードコート層の膜厚は $1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1.2 \sim 6 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0058】〔ハードコート層〕本発明の反射防止フィルムが防眩性ハードコート層を有する場合、さらにフィルム強度向上の目的で防眩性を持たないいわゆる平滑なハードコート層も好ましく用いられ、透明支持体と防眩性ハードコート層の間に塗設される。また本発明の反射防止フィルムにおいて、防眩性が不要である場合にも、平滑なハードコート層が用いられる。平滑なハードコート層に用いる素材は防眩性付与のためのマット粒子を用いないこと以外は上記防眩性ハードコート層において挙げたものと同様であり、好ましくはバインダーと無機微粒子から形成される。本発明の平滑なハードコート層では無機微粒子としては強度および汎用性の点でシリカ、アルミナが好ましく、特にシリカが好ましい。また該無機微粒子は表面をシランカップリング処理されることが

好ましく、微粒子表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。これらの無機微粒子の添加量は、ハードコート層の全質量の10～90%であることが好ましく、より好ましくは20～80%であり、特に好ましくは30～75%である。平滑なハードコート層の膜厚は1～10 $\mu$ mが好ましく、1.2～6 $\mu$ mがより好ましい。

【0059】[高、中屈折率層] 高屈折率層の屈折率は、1.65～2.40であることが好ましく、1.70～2.20であることがさらに好ましい。中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整され、1.55～1.80であることが好ましい。高屈折率層および中屈折率層の

$$(n\lambda/4) \times 0.7 < n_2 d_2 < (n\lambda/4) \times 1.3 \quad \text{数式 (II)}$$

【0063】数式 (II) 中、 $n$  は正の整数 (一般に1、2または3) であり、 $n_2$  は高屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_2$  は高屈折率層の層厚 (nm) であ

$$(h\lambda/4) \times 0.7 < n_3 d_3 < (h\lambda/4) \times 1.3 \quad \text{数式 (III)}$$

【0065】数式 (III) 中、 $h$  は正の奇数 (一般に1) であり、 $n_3$  は低屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_3$  は低屈折率層の層厚 (nm) である。 $\lambda$  は可視光線の波長であり、380～680 (nm) の範囲の値である。なお、上記数式 (II) および数式 (III) を満たすとは、数式 (I) の場合と同様に、上記各波長の範囲において数式 (II) を満たす  $n$  (正の整数、一般に1、2または3である) および  $h$  (正の奇数、一般に1である) が存在することを意味している。以下、数式 (IV) ～ (IX) についても同様である。

【0066】図6に示す態様は、透明支持体1、ハードコート層4、中屈折率層6、高屈折率層5、低屈折率層

$$(i\lambda/4) \times 0.7 < n_4 d_4 < (i\lambda/4) \times 1.3 \quad \text{数式 (IV)}$$

【0068】数式 (IV) 中、 $i$  は正の整数 (一般に1、2または3) であり、 $n_4$  は中屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_4$  は中屈折率層の層厚 (nm) であ

$$(j\lambda/4) \times 0.7 < n_5 d_5 < (j\lambda/4) \times 1.3 \quad \text{数式 (V)}$$

【0070】数式 (V) 中、 $j$  は正の整数 (一般に1、2または3) であり、 $n_5$  は高屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_5$  は高屈折率層の層厚 (nm) である。

$$(k\lambda/4) \times 0.7 < n_6 d_6 < (k\lambda/4) \times 1.3 \quad \text{数式 (VI)}$$

【0072】数式 (VI) 中、 $k$  は正の奇数 (一般に1) であり、 $n_6$  は低屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_6$  は低屈折率層の層厚 (nm) である。 $\lambda$  は可視光線の波長であり、380～680 (nm) の範囲の値である。図6のような層構成では、中屈折率層が下記数

$$(i\lambda/4) \times 0.80 < n_4 d_4 < (i\lambda/4) \times 1.00 \quad \text{数式 (VII)}$$

【0074】

$$(j\lambda/4) \times 0.75 < n_5 d_5 < (j\lambda/4) \times 0.95 \quad \text{数式 (VIII)}$$

【0075】

ヘイズは、3%以下であることが好ましい。

【0060】図5は、優れた反射防止性能を有する偏光板用保護フィルムの層構成を模式的に示す断面図である。図5に示す態様では、透明支持体1と高屈折率層5と低屈折率層2は以下の関係を満足する屈折率を有する。高屈折率層5の屈折率>透明支持体1の屈折率>低屈折率層の屈折率

【0061】図5のような層構成では、特開昭59-50401号公報に記載されているように、高屈折率層が下記数式 (II)、低屈折率層が下記数式 (III) をそれぞれ満足することがさらに優れた反射防止性能を有する反射防止フィルムを作製できる点で好ましい。

【0062】

る。 $\lambda$  は可視光線の波長であり、380～680 (nm) の範囲の値である。

【0064】

2の順序の層構成を有する。透明支持体1、中屈折率層6、高屈折率層5および低屈折率層2は、以下の関係を満足する屈折率を有する。高屈折率層5の屈折率>中屈折率層6の屈折率>透明支持体1の屈折率>低屈折率層2の屈折率図6のような層構成では、特開昭59-50401号公報に記載されているように、中屈折率層が下記数式 (IV)、高屈折率層が下記数式 (V)、低屈折率層が下記数式 (VI) をそれぞれ満足することがより優れた反射防止性能を有する反射防止フィルムを作製できる点で好ましい。

【0067】

る。 $\lambda$  は可視光線の波長であり、380～680 (nm) の範囲の値である。

【0069】

$\lambda$  は可視光線の波長であり、380～680 (nm) の範囲の値である。

【0071】

式 (VII)、高屈折率層が下記数式 (VIII)、低屈折率層が下記数式 (IX) をそれぞれ満足することが、特に好ましい。ここで、 $\lambda$  は500nm、 $i$  は1、 $j$  は2、 $k$  は1である。

【0073】

$$(k\lambda/4) \times 0.95 < n_6 d_6 < (k\lambda/4) \times 1.05 \quad \text{数式 (IX)}$$

【0076】なお、ここで記載した高屈折率、中屈折率、低屈折率とは層相互の相対的な屈折率の高低をいう。ハードコート層、中屈折率層、高屈折率層に、平均粒径が0.2～10 $\mu$ mの粒子を含有させて、防眩機能を有する防眩性反射防止フィルムを作製することも好ましい。

【0077】中屈折率層および高屈折率層は、比較的屈折率が高いポリマーを用いて形成することが好ましい。屈折率が高いポリマーの例には、ポリスチレン、スチレン共重合体、ポリカーボネート、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂および環状（脂環式または芳香族）イソシアネートとポリオールとの反応で得られるポリウレタンが含まれる。その他の環状（芳香族、複素環式、脂環式）基を有するポリマーや、フッ素以外のハロゲン原子を置換基として有するポリマーも、屈折率が高い。二重結合を導入してラジカル硬化を可能にしたモノマーの重合反応によりポリマーを形成してもよい。

【0078】屈折率の高い無機微粒子を前述のモノマーと開始剤、有機置換されたケイ素化合物、または上記ポリマー中に分散してもよい。無機微粒子としては、金属（例、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモン）の酸化物が好ましい。モノマーと開始剤を用いる場合は、塗布後に電離放射線または熱による重合反応によりモノマーを硬化させることで、耐傷性や密着性に優れる中屈折率層や高屈折率層が形成できる。無機微粒子の平均粒径は、0.01～0.1 $\mu$ mであることが好ましい。

【0079】被膜形成能を有する有機金属化合物から、高屈折率層または中屈折率層を形成してもよい。有機金属化合物は、適当な媒体に分散できるか、あるいは液状であることが好ましい。有機金属化合物の例には、金属アルコレート（例、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-*i*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-ブトキシド、チタンテトラ-*sec*-ブトキシド、チタンテトラ-*tert*-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-*i*-プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ-*i*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*sec*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*tert*-ブトキシド）、キレート化合物（例、ジ-*iso*プロポキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ-*iso*ブトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ-エトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ビスアセチルアセトンジルコニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ-*n*-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-*i*-プロポキ

シドモノメチルアセトアセテート、トリ-*n*-ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテート）、有機酸塩（例、炭酸ジルコニールアンモニウム）およびジルコニウムを主成分とする活性無機ポリマーが含まれる。

【0080】反射防止フィルムには、さらに、防湿層、帯電防止層や保護層を設けてもよい。特に低屈折率層の上に、保護層を設けることが好ましい。保護層は、滑り層または汚れ防止層として機能する。滑り層に用いる滑り剤の例には、ポリオルガノシロキサン（例、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、アルキル変性ポリジメチルシロキサン）、天然ワックス

（例、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ホホバ油、ライスワックス、木ろう、蜜ろう、ラノリン、鯨ろう、モンタンワックス）、石油ワックス（例、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス）、合成ワックス（例、ポリエチレンワックス、フィッシャー・トロプシュワックス）、高級脂肪脂肪酸アミド（例、ステアラミド、オレインアミド、N, N'-メチレンビスステアラミド）、高級脂肪酸エステル（例、ステアリン酸メチル、ステアリン酸ブチル、グリセリンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート）、高級脂肪酸金属塩（例、ステアリン酸亜鉛）およびフッ素含有ポリマー（例、パーフルオロ主鎖型パーフルオロポリエーテル、パーフルオロ側鎖型パーフルオロポリエーテル、アルコール変性パーフルオロポリエーテル、イソシアネート変性パーフルオロポリエーテル）が含まれる。汚れ防止層には、含フッ素疎水性化合物（例、含フッ素ポリマー、含フッ素界面活性剤、含フッ素オイル）を添加する。保護層の厚さは、反射防止機能に影響しないようにするため、0.02 $\mu$ m以下であることが好ましく、0.01 $\mu$ m以下であると更に好ましい。

【0081】〔透明支持体〕本発明の反射防止フィルムの透明支持体としては、プラスチックフィルムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムを形成するポリマーとしては、セルロースエステル（例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、代表的には富士写真フィルム社製TAC-TD80U、TD80UFなど）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート）、ポリスチレン、ポリオレフィン、ノルボルネン系樹脂（アトーン：商品名、JSR社製）、非晶質ポリオレフィン（ゼオネックス：商品名、日本ゼオン社製）、などが挙げられる。このうちトリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、が好ましく、特にトリアセチルセルロース（屈折率：1.49）が好ましい。

【0082】本発明の反射防止フィルムを液晶表示装置に用いる場合、片面に粘着層を設ける等してディスプレ



イの最表面に配置する。該透明支持体がトリアセチルセルロースの場合は偏光板の偏光層を保護する保護フィルムとしてトリアセチルセルロースが用いられるため、本発明の反射防止フィルムをそのまま保護フィルムに用いることがコストの上では好ましい。

【0083】トリアセチルセルロースフィルムは、トリアセチルセルロースを溶剤に溶解することで調整したトリアセチルセルロースドープを単層流延、複数層共流延の何れかの流延方法により作製したトリアセチルセルロースフィルムが好ましい。特に、環境保全の観点から、トリアセチルセルロースを低温溶解法あるいは高温溶解法によってジクロロメタンを実質的に含まない溶剤に溶解することで調整したトリアセチルセルロースドープを用いて作製したトリアセチルセルロースフィルムが好ましい。単層のトリアセチルセルロースフィルムは、公開特許公報の特開平7-11055等で開示されているドラム流延、あるいはバンド流延等により作製され、後者の複数の層からなるトリアセチルセルロースフィルムは、公開特許公報の特開昭61-94725、特公昭62-43846等で開示されている、いわゆる共流延法により作製される。

【0084】例えば、原料フレークをハロゲン化炭化水素類（ジクロロメタン等）、アルコール類（メタノール、エタノール、ブタノール等）、エステル類（蟻酸メチル、酢酸メチル等）、エーテル類（ジオキサン、ジオキソラン、ジエチルエーテル等）等の溶剤にて溶解し、これに必要に応じて可塑剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤、滑り剤、剥離促進剤等の各種の添加剤を加えた溶液（ドープと称する）を、水平式のエンドレスの金属ベルトまたは回転するドラムからなる支持体の上に、ドープ供給手段（ダイと称する）により流延する。単層ならば単一のドープを単層流延し、複数の層ならば高濃度のセルロースエステルドープの両側に低濃度ドープを共流延し、支持体上である程度乾燥して剛性が付与されたフィルムを支持体から剥離し、次いで各種の搬送手段により乾燥部を通過させて溶剤を除去する。

【0085】上記のような、トリアセチルセルロースを溶解するための溶剤としては、ジクロロメタンが代表的である。しかし、地球環境や作業環境の観点では、溶剤はジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないことが好ましい。「実質的に含まない」とは、有機溶剤中のハロゲン化炭化水素の割合が5質量%未満（好ましくは2質量%未満）であることを意味する。ジクロロメタン等を実質的に含まない溶剤を用いてトリアセチルセルロースのドープを調整する場合には、後述するような特殊な溶解法を用いることが好ましい。

【0086】第一の方法は、冷却溶解法と称され、以下に説明する。まず室温付近の温度（-10～40℃）で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加する。次に、混合物は-100～-10℃（好まし

くは-80～-10℃、さらに好ましくは-50～-20℃、最も好ましくは-50～-30℃）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75℃）や冷却したジエチレングリコール溶液（-30～-20℃）中で実施できる。このように冷却すると、トリアセチルセルロースと溶剤の混合物は固化する。さらに、これを0～200℃（好ましくは0～150℃、さらに好ましくは0～120℃、最も好ましくは0～50℃）に加温すると、溶剤中にトリアセチルセルロースが流動する溶液となる。昇温は、室温中に放置するだけでもよいし、温浴中で加温してもよい。

【0087】第二の方法は、高温溶解法と称され、以下に説明する。まず室温付近の温度（-10～40℃）で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加する。本発明のトリアセチルセルロース溶液は、各種溶剤を含有する混合溶剤中にトリアセチルセルロースを添加し予め膨潤させることが好ましい。本法において、トリアセチルセルロースの溶解濃度は30質量%以下が好ましいが、フィルム製膜時の乾燥効率の点から、なるべく高濃度であることが好ましい。次に有機溶剤混合液は、0.2MPa～30MPaの加圧下で70～240℃に加熱される（好ましくは80～220℃、更に好ましくは100～200℃、最も好ましくは100～190℃）。次にこれらの加熱溶液はそのままでは塗布できないため、使用された溶剤の最も低い沸点以下に冷却する必要がある。その場合、-10～50℃に冷却して常圧に戻すことが一般的である。冷却はトリアセチルセルロース溶液が内蔵されている高圧高温容器やラインを、室温に放置するだけでもよく、更に好ましくは冷却水などの冷媒を用いて該装置を冷却してもよい。ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないセルロースアセートフィルムおよびその製造法については発明協会公開技報（公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、以下公開技報2001-1745号と略す）に記載されている。

【0088】上記のトリアセチルセルロースフィルムの膜厚は特に限定されるものではないが、膜厚は1～300μmがよく、好ましくは30～150μm、特に好ましくは50～120μmである。

【0089】〔鹸化処理〕透明支持体の鹸化処理は、公知の手法、例えば、アルカリ液の中にセルロースエステルフィルムを適切な時間浸漬して実施される。鹸化処理することにより、透明支持体の表面が親水化される。偏光板用保護フィルムは、透明支持体の親水化された表面を偏光膜と接着させて使用する。親水化された表面は、ポリビニルアルコールを主成分とする偏光膜との接着性を改良するのに有効である。鹸化処理は、透明支持体の表面の水に対する接触角が40°以下になるように実施することが好ましい。更に好ましくは30°以下、特に好ましくは20°以下である。鹸化処理の具体的手



段としては、以下の2つから選択することができる。汎用のトリアセチルセルロースフィルムと同一の工程で処理できる点で(1)が優れているが、反射防止膜面まで鹼化処理されるため、表面がアルカリ加水分解されて膜が劣化する点、鹼化処理液が残ると汚れになる点が問題になり得る。その場合には、特別な工程となるが、

(2)が優れる。

(1) 透明支持体上に反射防止層を形成後に、アルカリ液中に少なくとも1回浸漬することで、該フィルムの裏面を鹼化処理する

(2) 透明支持体上に反射防止層を形成する前または後に、アルカリ液を該反射防止フィルムの反射防止フィルムを形成する面とは反対側の面に塗布し、加熱、水洗および/または中和することで、該フィルムの裏面だけを鹼化処理する

【0090】[表面処理] 鹼化処理したセルロースエステルフィルムに用いるコロナ放電処理、グロー放電処理、火焰処理としては、公知の手法を用いることができる。グロー放電処理は、例えば、特公昭35-7578号、同36-10336号、同45-22004号、同45-22005号、同45-24040号、同46-43480号、米国特許3,057,792号、同3,057,795号、同3,179,482号、同3,288,638号、同3,309,299号、同3,424,735号、同3,462,335号、同3,475,307号、同3,761,299号、英国特許997,093号、特開昭53-129262号等に記載の手法を用いることができる。

【0091】グロー放電処理時の圧力は0.667~2666Pa(0.005~20Torr)とするのが好ましい。より好ましくは2.67~266.6Pa

(0.02~2Torr)である。圧力が低すぎると支持体表面を十分に改質することができず、十分な接着性を得ることができない。一方、圧力が高すぎると安定な放電が起こらない。また、電圧は、500~5000Vの間が好ましい。より好ましくは500~3000Vである。電圧が低過ぎると支持体表面を十分に改質することができず、十分な接着性を得ることができない。使用する放電周波数は、直流から数1000MHz、好ましくは50Hz~20MHz、更に好ましくは1KHz~1MHzである。放電処理強度は、0.01KV・A・分/m<sup>2</sup>~5KV・A・分/m<sup>2</sup>が好ましく、更に好ましくは0.15KV・A・分/m<sup>2</sup>~1KV・A・分/m<sup>2</sup>である。グロー放電処理を施した支持体は、グロー放電処理しながら、又は、グロー放電処理後直ちに冷却ロールを用いて温度を下げるのが好ましい。火焰処理としては、例えば、液化プロパンガス、天然ガスなどを利用できる。空気と混合しながら処理することが好ましく、好ましいガス/空気の混合比は、液化プロパンガスでは容積比で1/14~1/22、より好ましくは1/

16~1/19である。天然ガスでは1/6~1/10、より好ましくは1/7~1/9である。火焰処理は4.19×10<sup>3</sup>~2.09×10<sup>5</sup>J(1~50Kcal)/m<sup>2</sup>で実施することが好ましく、より好ましくは1.26×10<sup>4</sup>~8.37×10<sup>4</sup>(3~20Kcal)/m<sup>2</sup>である。またバーナーの内炎の先端と支持体の距離を4cm未満とすることがより効果的である。

【0092】本発明の反射防止フィルムの各層は以下の方法で形成することができるが、この方法に制限されない。まず、各層を形成するための成分を含有した塗布液が調製される。次に、各層の塗布液を、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法(米国特許2681294号明細書参照)により透明支持体上に順次、塗布、乾燥、硬化することにより各層を形成する。マイクログラビアコート法が特に好ましい。

【0093】本発明で用いられるマイクログラビアコート法とは、直径が約20~50mmで全周にグラビアパターンが刻印されたグラビアロールを支持体の下方に、かつ支持体の搬送方向に対してグラビアロールを逆回転させると共に、該グラビアロールの表面からドクターブレードによって余剰の塗布液を掻き落として、定量の塗布液を前記支持体の上面が自由状態にある位置におけるその支持体の下面に塗布液を転写させて塗工することを特徴とするコート法である。

【0094】本発明の反射防止フィルムが防眩性を有する場合、ヘイズ値は3~50%、好ましくは4~45%の範囲にあり、そして450nmから650nmの平均反射率が2.2%以下、好ましくは1.9%以下である。本発明の反射防止フィルムが防眩性を有する場合、上記範囲のヘイズ値及び平均反射率であることにより、透過画像の劣化を伴わずに良好な防眩性および反射防止性が得られる。

【0095】本発明の偏光板は、偏光層の2枚の保護フィルムのうち少なくとも1枚に上記反射防止フィルムを用いてなる。本発明の反射防止フィルムを最表層に使用することにより、外光の映り込み等が防止され、耐傷性、防汚性等も優れた偏光板とすることができる。また、本発明の偏光板において反射防止フィルムが保護フィルムを兼ねることで、製造コストを低減できる。

【0096】本発明の反射防止フィルムは、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管表示装置(CRT)のような画像表示装置に適用することができる。本発明の反射防止フィルムは透明支持体を有しているので、透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着して用いられる。タッチパネル付きの表示装置であってもよい。また、本発明の反射防止フィルムは、偏光子、透明支持体およびディスコティ

ック液晶の配向を固定した光学異方層から構成される光学補償フィルム、並びに光散乱層からなる偏光板と組み合わせて用いられることが好ましい。光散乱層からなる偏光板は、例えば特開平11-305010号公報等に記載がある。

【0097】さらに詳述すると、本発明の反射防止フィルムは、偏光子の表面保護フィルムの片側として用いた場合、ツイステッドネマチック(TN)、スーパーツイステッドネマチック(STN)、バーティカルアライメント(VA)、インプレインスイッチング(IPS)、オプティカルリーコンペンセイトッドセル(OCB)等のモードの透過型、反射型、または半透過型の液晶表示装置に好ましく用いることができる。特にTNモードやIPSモードの液晶表示装置に対しては、特開2001-100043等に記載されているように、視野角拡大効果を有する光学補償フィルムを偏光子の裏表2枚の保護フィルムの内の本発明の反射防止フィルムとは反対側の面に用いることにより、1枚の偏光板の厚みで反射防止効果と視野角拡大効果を有する偏光板を得ることができ、特に好ましい。

【0098】偏光膜としては、いかなる偏光膜をも適用することができる。例えばポリビニルアルコール系フィルムを連続的に供給し、その両端を保持手段により保持しつつ張力を付与して延伸する際、フィルムの一方端の実質保持開始点から実質保持解除点までの保持手段の軌跡L1と、もう一端の実質保持開始点から実質保持解除点までの保持手段の軌跡L2が、左右の実質保持解除点の距離Wに対し、下記式(2)の関係にあると共に、左右の実質保持開始点を結ぶ直線は、保持工程に導入されるフィルムの中心線と略直交するものとし、左右の実質保持解除点を結ぶ直線は、次工程に送り出されるフィルムの中心線と略直交するようにして延伸したものであってもよい(米国特許公開2002-8840号参照)。

$$\text{式(2)} \quad |L2 - L1| > 0.4W$$

【0099】また、透過型または半透過型の液晶表示装置に用いる場合には、市販の輝度向上フィルム(偏光選択層を有する偏光分離フィルム、例えば住友3M(株)製のD-BEFなど)と併せて用いることにより、さらに視認性の高い表示装置を得ることができる。また、入/4板と組み合わせることで、反射型液晶用の偏光板や、有機ELディスプレイ用表面保護板として表面および内部からの反射光を低減するのに用いることができる。さらに、PET、PEN等の透明支持体上に本発明の反射防止層を形成して、プラズマディスプレイパネル(PDP)や有機エレクトロルミネッセンス表示装置や陰極管表示装置(CRT)のような画像表示装置に適用できる。

【0100】

【実施例】本発明を詳細に説明するために、以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるも

のではない。

【0101】(ハードコート層用塗布液Aの調製)ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)150gをメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50%の混合溶媒206gに溶解した。得られた溶液に、シリカゾル30%メチルエチルケトン分散物(MEK-ST、日産化学社製、平均粒径約15nm)333g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)7.5gおよび光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)5.0gを49gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加え、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過した。

【0102】(ハードコート層用塗布液Bの調製)市販シリカ含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7526、JSR社製、固形分濃度72%、シリカ含率38%、平均粒径約20nm)347gをメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50%の混合溶媒403gで希釈し、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過した。

【0103】(ハードコート層用塗布液Cの調製)市販アルミナ含有UV硬化型ハードコート液(デソライト、JSR社製、溶剤:イソプロパノール、固形分濃度50%、アルミナ含率50%、平均粒径約20nm)500gをメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50%の混合溶媒250gで希釈し、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過した。

【0104】(ハードコート層用塗布液Dの調製)ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)250gをメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50%の混合溶媒439gに溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)7.5gおよび光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)5.0gを49gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加え、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過した。

【0105】(ハードコート層用塗布液Eの調製)ジルコニア含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7401、JSR社製、固形分濃度48%、ジルコニア含率71%、平均粒径約20nm)278gにジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)120g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)7.7gを加え、メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50%の混合溶媒355gを加え、攪拌した後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過した。

(ハードコート層用塗布液Fの調製)ジルコニア含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7401、JS

R社製、固形分濃度48%、ジルコニア含率71%、平均粒径約20nm) 278gにジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製) 120g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製) 7.7g、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-5103信越化学工業(株)製)を28gを加え、メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50%の混合溶媒355gを加え、攪拌した後、孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過した。

【0106】(防眩性ハードコート層用塗布液Aの調製)市販ジルコニア含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7401、JSR社製、固形分濃度48%、ジルコニア含率71%、平均粒径約20nm) 250gにジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製) 105g、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-5103信越化学工業(株)製) 25.8g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製) 7.5g、をメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50%の混合溶媒384gで希釈した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.61であった。さらにこの溶液に平均粒径2 $\mu$ mの架橋ポリスチレン粒子(商品名: SX-200H、綜研化学(株)製) 10gを添加して、高速ディスパにて5000rpmで1時間攪拌、分散した後、孔径30 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液Aを調製した。

【0107】(防眩性ハードコート層用塗布液Bの調製)市販ジルコニア含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7401の溶剤組成変更及び開始剤添加品、JSR社製、溶剤組成:メチルイソブチルケトン/メチルエチルケトン=10/90質量比、固形分濃度65%、固形分中ZrO<sub>2</sub>含率約68%、重合性モノマー、重合開始剤含有) 174gにジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製) 56.4g、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-5103信越化学工業(株)製) 18.8gを加え、さらにメチルエチルケトン12.0g、メチルイソブチルケトン29.8gで希釈した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.62であった。さらにこの溶液に平均粒径3.0 $\mu$ mの架橋アクリル粒子(商品名: MX-300、綜研化学(株)製)の25%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで30分分散した分散液を29.4g加え、次いで、平均粒径1.5 $\mu$ mの架橋アクリル粒子(商品名: MXS-150CF、綜研化学

(株)製)の30%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで30分分散した分散液を80.0g加えた。上記混合液を孔径30 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液Bを調製した。

【0108】(防眩性ハードコート層用塗布液Cの調製)市販シリカ含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7526の溶剤組成変更品、JSR社製、溶剤組成:メチルイソブチルケトン/メチルエチルケトン=57/43質量比、固形分濃度約72%、固形分中SiO<sub>2</sub>含率約38%、重合性モノマー、重合開始剤含有) 272gをメチルイソブチルケトン26.2gで希釈した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.51であった。さらにこの溶液に平均粒径3.5 $\mu$ mの架橋ポリスチレン粒子(商品名: SX-350H、綜研化学(株)製)の25%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで30分分散した分散液を44g加え、次いで、平均粒径5 $\mu$ mの架橋ポリスチレン粒子(商品名: SX-500H、綜研化学(株)製)の25%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで30分分散した分散液を57.8g加えた。上記混合液を孔径30 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液Cを調製した。

【0109】(防眩性ハードコート層用塗布液Dの調製)市販シリカ含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7526の溶剤組成変更品、JSR社製、溶剤組成:メチルイソブチルケトン/メチルエチルケトン=57/43質量比、固形分濃度約72%、固形分中SiO<sub>2</sub>含率約38%、重合性モノマー、重合開始剤含有) 245gに $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-5103信越化学工業(株)製) 19.6gを加え、さらにメチルイソブチルケトン33.6gで希釈した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.51であった。さらにこの溶液に平均粒径3.5 $\mu$ mの架橋ポリスチレン粒子(商品名: SX-350H、綜研化学(株)製)の25%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで30分分散した分散液を44g加え、次いで、平均粒径5 $\mu$ mの架橋ポリスチレン粒子(商品名: SX-500H、綜研化学(株)製)の25%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで30分分散した分散液を57.8g加えた。上記混合液を孔径30 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液Dを調製した。

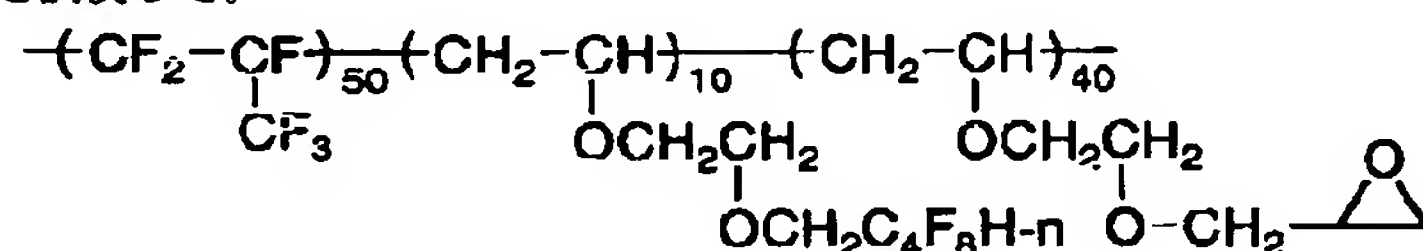
【0110】(低屈折率層用塗布液Aの調製)屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー(JN-7228、固形分濃度6%、JSR(株)製) 177gにシリカゾル(MEK-ST、平均粒径10~20nm、固形分濃度30%、日産化学社製) 15.2g、 $\gamma$ -アクリ



ロキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-5103 信越化学工業 (株) 製) 29.3 g およびメチルエチルケトン 95 g、シクロヘキサノン 9.0 g を添加、攪拌の後、孔径 1  $\mu$ m のポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液 A を調製した。

【0111】(低屈折率層用塗布液 B の調製) 屈折率 1.40 の熱架橋性含フッ素ポリマー (JN-7223、固形分濃度 6%、JSR (株) 製) 177 g に平均粒径 30 nm のフッ化マグネシウム粒子 4.6 g、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-5103 信越化学工業 (株) 製) 29.3 g およびメチルエチルケトン 106 g、シクロヘキサノン 9.0 g を添加、攪拌の後、孔径 5  $\mu$ m のポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液 B を調製した。

【0112】(低屈折率層用塗布液 C の調製) 屈折率 1.42 の熱架橋性含フッ素ポリマー (JN7228 の溶剤組成変更品、溶剤組成: メチルイソブチルケトン/1-ブタノール=85/15 質量比、固形分濃度 10%、JSR (株) 製) 106 g にシリカゾル (MEK-ST、平均粒径 10~20 nm、固形分濃度 30%、日産化学社製) 15.2 g、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-5103 信越化学工業 (株) 製) 29.3 g およびメチルイソブチルケトン 166 g、シクロヘキサノン 9.0 g を添加、攪拌の後、孔径 1  $\mu$ m のポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液 C を調製した。



【0116】(比較用低屈折率層用塗布液 F の調製) 屈折率 1.42 の熱架橋性含フッ素ポリマー (JN-7228、固形分濃度 6%、JSR (株) 製) 253 g にメチルエチルケトン 55 g、シクロヘキサノン 9.0 g を添加、攪拌の後、孔径 1  $\mu$ m のポリプロピレン製フィルターでろ過して、比較用低屈折率層用塗布液 F を調製した。

【0117】(比較用低屈折率層用塗布液 G の調製) 屈折率 1.42 の熱架橋性含フッ素ポリマー (JN7228 の溶剤組成変更品、溶剤組成: メチルイソブチルケトン/1-ブタノール=85/15 質量比、固形分濃度 10%、JSR (株) 製) 152 g にメチルイソブチルケトン 156 g、シクロヘキサノン 9.0 g を添加、攪拌の後、孔径 1  $\mu$ m のポリプロピレン製フィルターでろ過して、比較用低屈折率層用塗布液 G を調製した。

【0118】(比較用低屈折率層用塗布液 H の調製) エポキシ基含有含フッ素ポリマー (低屈折率層用塗布液 E の調製で使用したのと同じ) 2.06 g をメチルイソブチルケトン 77.5 g に溶解した。このポリマー溶液

【0113】(低屈折率層用塗布液 D の調製) 屈折率 1.42 の熱架橋性含フッ素ポリマー (JN7228 の溶剤組成変更品、溶剤組成: メチルイソブチルケトン/1-ブタノール=85/15 質量比、固形分濃度 10%、JSR (株) 製) 106 g にシリカゾル (MEK-ST、平均粒径 10~20 nm、固形分濃度 30%、日産化学社製) 15.2 g、およびメチルイソブチルケトン 195 g、シクロヘキサノン 9.0 g を添加、攪拌の後、孔径 1  $\mu$ m のポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液 D を調製した。

【0114】(低屈折率層用塗布液 E の調製) 下記式で表されるエポキシ基含有含フッ素ポリマー 2.06 g をメチルイソブチルケトン 73.3 g に溶解した。このポリマー溶液に、多官能エポキシ硬化剤 (商品名: デナコール EX314、ナガセ化成製) 0.88 g、シリカゾル (商品名: MEK-ST、平均粒径 10~20 nm、固形分濃度 30%、日産化学社製) 4.2 g、シクロヘキサノン 20.0 g、光酸発生剤 (商品名: サイラキュア UVI6990、ユニオンカーバイド製) 0.42 g、変性シリコン滑り剤 (商品名: KF-100T、信越シリコン製) 0.084 g、をこの順に添加、攪拌の後、孔径 1  $\mu$ m のポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液 E を調製した。

【0115】

【化7】

に、多官能エポキシ硬化剤 (商品名: デナコール EX314、ナガセ化成製) 0.88 g、シクロヘキサノン 20.0 g、光酸発生剤 (商品名: サイラキュア UVI6990、ユニオンカーバイド製) 0.42 g、変性シリコン滑り剤 (商品名: KF-100T、信越シリコン製) 0.084 g、をこの順に添加、攪拌の後、孔径 1  $\mu$ m のポリプロピレン製フィルターでろ過して、比較用低屈折率層用塗布液 H を調製した。

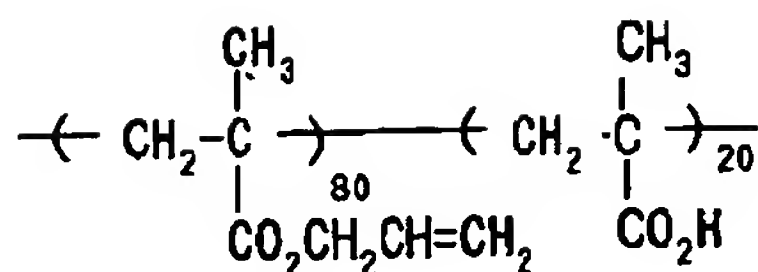
【0119】(中屈折率層用塗布液および高屈折率層用塗布液の調製)

(二酸化チタン分散液の調製) 二酸化チタン微粒子 (商品名: TTO-55B、石原産業 (株) 製) 250 g、下記一般式で表される 架橋反応性基含有アニオン性ポリマー 37.5 g、カチオン性モノマー (商品名: DMAEA、興人 (株) 製) 2.5 g およびシクロヘキサノン 710 g をダイノミルにより分散し、質量平均径 65 nm の二酸化チタン分散液を調製した。

【0120】

【化8】





【0121】（中屈折率層用塗布液Aの調製）上記の二酸化チタン分散液155.2gに、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）89.5g、光重合開始剤（イルガキュア907、日本チバガイギー（株）製）4.68g、光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）1.56g、メチルエチルケトン770.4g、およびシクロヘキサノン2983.0gを添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して中屈折率層用の塗布液Aを調製した。

【0122】（高屈折率層用塗布液Aの調製）上記の二酸化チタン分散液985.7gに、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）48.8g、光重合開始剤（イルガキュア907、日本チバガイギー（株）製）4.03g、光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）1.35g、メチルエチルケトン622.5g、およびシクロヘキサノン1865.0gを添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液Aを調製した。

【0123】（高屈折率層用塗布液Bの調製）上記の二酸化チタン分散液985.7gに、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）48.8g、アクリル基含有シランカップリング剤33.5g（KBM-5103、信越化学工業（株）製）、光重合開始剤（イルガキュア907、日本チバガイギー（株）製）4.03g、光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）1.35g、メチルエチルケトン622.5g、およびシクロヘキサノン1865.0gを添加して攪拌した。孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液Bを調製した。

【0124】〔実施例1〕ハードコート層A～F、防眩性ハードコート層A～D、低屈折率層A～E、中屈折率層A、高屈折率層AおよびBを、それぞれを以下のようにして塗設し、本発明の反射防止フィルムを作製した。また、比較用低屈折率層F～Hを塗設し、比較用反射防止フィルムを作製した。積層の組み合わせは表1に記載のとおりに行った。

【0125】（試料1～6、比較用試料16～18）

（1）ハードコート層の塗設

80μmの厚さのトリアセチルセルロースフィルム（T

AC-TD80U、富士写真フイルム（株）製）に、上記のハードコート層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃で乾燥した後、酸素濃度が0.1体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ3.5μmのハードコート層を形成した。

（2）中屈折率層の塗設

ハードコート層の上に、中屈折率層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃で乾燥した後、酸素濃度が0.1体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら240W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度550mW/cm<sup>2</sup>、照射量600mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層（屈折率1.63、膜厚67nm）を形成した。

（3）高屈折率層の塗設

中屈折率層の上に、高屈折率層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃で乾燥した後、酸素濃度が0.1体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら240W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度550mW/cm<sup>2</sup>、照射量600mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層（屈折率1.90、膜厚107nm）を形成した。

（4）低屈折率層の塗設

高屈折率層の上に、低屈折率層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃で2分乾燥した後、酸素濃度が2体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら、160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、120℃で10分間加熱して、低屈折率層（屈折率1.43、膜厚86nm）を形成した。

【0126】（比較用試料22）前記「（試料1～6、比較用試料16～18）塗設条件」の「（4）低屈折率層の塗設」の条件のうち塗布直後の乾燥条件を100℃2分から70℃3分に変更した以外は前記と同じ条件で、比較用試料を作成した。

【0127】（試料7～15、比較用試料19～21）

（1）ハードコート層の塗設

80μmの厚さのトリアセチルセルロースフィルム（TAC-TD80U、富士写真フイルム（株）製）をロール形態で巻き出して、上記のハードコート層用塗布液を線数180本/インチ、深度40μmのグラビアパターンを有する直径50mmのマикроグラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30rpm、搬送速度10m/分の条件で塗布し、120℃、

2分で乾燥の後、酸素濃度0.1%以下の窒素バージ下で160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ2.5μmのハードコート層を形成し、巻き取った。

#### (2) 防眩性ハードコート層の塗設

該ハードコート層を塗設したトリアセチルセルロースフィルムを再び巻き出して、上記の防眩性ハードコート層用塗布液を線数180本/インチ、深度40μmのグラビアパターンを有する直径50mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30rpm、搬送速度5m/分の条件で塗布し、120℃で4分乾燥の後、窒素バージ下で160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ2.5μmの防眩性ハードコート層を形成し、巻き取った。

#### (3) 低屈折率層の塗設

該ハードコート層と防眩性ハードコート層を塗設したトリアセチルセルロースフィルムを再び巻き出して、上記低屈折率層用塗布液を線数180本/インチ、深度40μmのグラビアパターンを有する直径50mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30rpm、搬送速度10m/分の条件で塗布し、100℃で2分乾燥の後、さらに窒素バージ下で240W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、140℃で10分間熱架橋し、厚さ0.096μmの低屈折率層を形成し、巻き取った。

【0128】（比較用試料23～25）前記「（試料7～15、比較用試料19～21）塗設条件」の「（3）低屈折率層の塗設」の条件のうち塗布直後の乾燥条件を100℃2分から70℃3分に変更した以外は前記と同じ条件で、比較用試料を作成した。

【0129】

【表1】

表1

試料No	ハードコート層	防眩性ハードコート層	中屈折率	高屈折率	低屈折率層
1(本発明)	A	なし	A	A	C
2(本発明)	B	なし	A	A	C
3(本発明)	A	なし	A	B	C
4(本発明)	A	なし	A	A	E
5(本発明)	A	なし	A	B	E
6(本発明)	A	なし	A	B	D
7(本発明)	E	なし	なし	なし	A
8(本発明)	F	なし	なし	なし	A
9(本発明)	なし	C	なし	なし	A
10(本発明)	なし	D	なし	なし	A
11(本発明)	なし	B	なし	なし	A
12(本発明)	A	A	なし	なし	A
13(本発明)	B	A	なし	なし	A
14(本発明)	C	A	なし	なし	B
15(本発明)	D	A	なし	なし	A
16(比較例)	A	なし	A	A	F
17(比較例)	A	なし	A	A	G
18(比較例)	A	なし	A	A	H
19(比較例)	F	なし	なし	なし	F
20(比較例)	なし	D	なし	なし	F
21(比較例)	なし	B	なし	なし	F
22(比較例)	A	なし	A	A	C
23(比較例)	F	なし	なし	なし	A
24(比較例)	なし	D	なし	なし	A
25(比較例)	なし	B	なし	なし	A

【0130】（反射防止膜の評価）得られたフィルムについて、以下の項目の評価を行った。

#### (1) 平均反射率

分光光度計（日本分光（株）製）を用いて、380～780nmの波長領域において、入射角5°における分光反射率を測定した。結果には450～650nmの平均反射率を用いた。

#### (2) ヘイズ

得られたフィルムのヘイズをヘイズメーターMODEL

1001DP（日本電色工業（株）製）を用いて測定した。

#### (3) 鉛筆硬度評価

耐傷性の指標としてJIS K 5400に記載の鉛筆硬度評価を行った。反射防止膜を温度25℃、湿度60%RHで2時間調湿した後、JIS S 6006に規定する3Hの試験用鉛筆を用いて、1kgの荷重にてn=5の評価において傷が全く認められない : ○  
n=5の評価において傷が1または2つ : ×

n = 5 の評価において傷が3つ以上 : ××

(4) 接触角、指紋付着性評価

表面の耐汚染性の指標として、光学材料を温度25℃、湿度60%RHで2時間調湿した後、水に対する接触角を測定した。またこのサンプル表面に指紋を付着させてから、それをクリーニングクロスで拭き取ったときの状態を観察して、以下のように指紋付着性を評価した。

指紋が完全に拭き取れる : ○

指紋がやや見える : △

指紋がほとんど拭き取れない : ×

【0131】(5) 動摩擦係数測定

表面滑り性の指標として動摩擦係数にて評価した。動摩擦係数は試料を25℃、相対湿度60%で2時間調湿した後、HEIDON-14動摩擦測定機により5mmφステンレス鋼球、荷重100g、速度60cm/minにて測定した値を用いた。

(6) 防眩性評価

作成した防眩性フィルムに、ルーバーなしのむき出し蛍光灯(8000cd/m<sup>2</sup>)を映し、その反射像のボケの程度を以下の基準で評価した。

蛍光灯の輪郭が全くわからない : ◎

蛍光灯の輪郭がわずかにわかる : ○

非常に注意深く見ても、全く傷が見えない。 : ◎

非常に注意深く見ると僅かに弱い傷が見える。 : ○

弱い傷が見える。 : △

中程度の傷が見える。 : ×

一目見ただけで強い傷が見える。 : ××

【0133】(9) 水綿棒こすり耐性評価

ラビングテストのこすり先端部に綿棒を固定し、平滑皿中で試料の上下をクリップで固定し、室温25℃で、試料と綿棒を25℃の水に浸し、綿棒に300gの荷重をかけて、こすり回数を変えてこすりテストを行った。こすり条件は以下のとおり。

こすり距離(片道): 1cm、こすり速度: 約2往復/秒

こすり終えた試料を観察して、膜剥がれが起こった回数で、こすり耐性を以下のように評価した。

0~10往復で膜剥がれ ×

10~30往復で膜剥がれ △×

30~50往復で膜剥がれ △

50~100往復で膜剥がれ ○△

100~150往復で膜剥がれ ○

150往復でも膜剥がれなし ◎

【0134】(10) 無機微粒子偏在構造の評価

試料の超薄切片(切片厚50nm)を作製し、TEMにより層の断面を撮影し(倍率150,000倍)、無機

蛍光灯はぼけているが、輪郭は識別できる : △

蛍光灯がほとんどぼけない : ×

(7) ギラツキ評価

作成した防眩性フィルムにルーバーありの蛍光灯拡散光を映し、表面のギラツキを以下の基準で評価した。

ほとんどギラツキが見られない : ○

わずかにギラツキがある : △

目で識別できるサイズのギラツキがある : ×

【0132】(8) スチールウールこすり耐性評価

ラビングテストを用いて、以下の条件でこすりテストをおこなった。

試料調湿条件: 25℃、60%RH、2時間以上。

こすり材: 試料と接触するテストのこすり先端部(1cm×1cm)にスチールウール(日本スチールウール製、グレードNo.0000)を巻いて、動かないようバンド固定した。

移動距離(片道): 13cm、こすり速度: 13cm/秒、荷重: 200g/cm<sup>2</sup>、先端部接触面積: 1cm×1cm、こすり回数: 10往復。

こすり終えた試料の裏側に油性黒インキを塗り、反射光で目視観察して、こすり部分の傷を、以下の基準で評価した。

非常に注意深く見ても、全く傷が見えない。 : ◎

非常に注意深く見ると僅かに弱い傷が見える。 : ○

弱い傷が見える。 : △

中程度の傷が見える。 : ×

一目見ただけで強い傷が見える。 : ××

微粒子偏在構造の有無を確認した。この断面TEM写真撮影を10視野にわたって行い、層厚の平均値を求めた。

【0135】結果を表2および表3に示す。本発明の試料1~15はいずれも最表層の低屈折率層が無機微粒子偏在構造を有し、このため鉛筆硬度、スチールウールこすり耐性および水綿棒こすり耐性などの膜強度および耐擦傷性に優れ、その他の性能も良好であった。一方、比較用試料16~25はいずれも無機微粒子偏在構造を形成せず、このため鉛筆硬度、スチールウールこすり耐性および水綿棒こすり耐性などの膜強度および耐擦傷性が不足していた。このうち比較用試料16~21は無機微粒子を含まないため無機微粒子偏在構造をとれず、特に膜強度および耐擦傷性が不足していた。一方、比較用試料22~25は無機微粒子を含有するが、乾燥温度が低いため、乾燥速度が遅くなり、2層分離構造がとれず、膜強度および耐擦傷性が不足していた。

【0136】

【表2】



表2

試料No	無機微粒子偏在構造の有無	無機微粒子の位置	膜厚(nm)	
			低屈折率層	無機微粒子層
1(本発明)	有り	支持体側	85	40
2(本発明)	有り	支持体側	88	42
3(本発明)	有り	支持体側	87	41
4(本発明)	有り	表面側	85	40
5(本発明)	有り	表面側	85	40
6(本発明)	有り	支持体側	86	40
7(本発明)	有り	支持体側	90	39
8(本発明)	有り	支持体側	90	40
9(本発明)	有り	支持体側	92	41
10(本発明)	有り	支持体側	91	40
11(本発明)	有り	支持体側	90	40
12(本発明)	有り	支持体側	93	41
13(本発明)	有り	支持体側	90	40
14(本発明)	有り	支持体側	90	45
15(本発明)	有り	支持体側	91	41
16(比較例)	無し	-	-	-
17(比較例)	無し	-	-	-
18(比較例)	無し	-	-	-
19(比較例)	無し	-	-	-
20(比較例)	無し	-	-	-
21(比較例)	無し	-	-	-
22(比較例)	無し	-	-	-
23(比較例)	無し	-	-	-
24(比較例)	無し	-	-	-
25(比較例)	無し	-	-	-

【0137】

【表3】

表3

試料No	平均反射率 %	歪み %	鉛筆硬度	接触角 (°)	指紋付着性	動摩擦係数	防眩性	キズつき	スチールボールこすり耐性	水綿棒こすり耐性
1(本発明)	0.3	0.3	○	102	○	0.09	-	-	○	○
2(本発明)	0.3	0.3	○	102	○	0.09	-	-	○	○
3(本発明)	0.3	0.3	○	102	○	0.09	-	-	◎	◎
4(本発明)	0.4	0.3	○	100	○	0.10	-	-	○	○
5(本発明)	0.4	0.3	○	100	○	0.10	-	-	○	○
6(本発明)	0.3	0.3	○	102	○	0.09	-	-	○	○
7(本発明)	1.8	0.2	○	102	○	0.09	-	-	◎	◎
8(本発明)	1.8	0.2	○	102	○	0.09	-	-	◎	◎
9(本発明)	1.8	41	○	102	○	0.10	◎	○	○	○
10(本発明)	1.8	42	○	102	○	0.10	◎	○	◎	◎
11(本発明)	1.3	55	○	102	○	0.11	◎	○	◎	◎
12(本発明)	1.5	13	○	102	○	0.10	◎	○	◎	◎
13(本発明)	1.5	13	○	102	○	0.10	◎	○	◎	◎
14(本発明)	1.3	12	○	102	○	0.10	◎	○	◎	◎
15(本発明)	1.5	13	○	102	○	0.10	◎	○	◎	◎
16(比較例)	0.3	0.3	××	102	○	0.09	-	-	××	×
17(比較例)	0.3	0.3	××	102	○	0.09	-	-	××	×
18(比較例)	0.4	0.3	××	102	○	0.09	-	-	××	×
19(比較例)	1.8	0.2	××	102	○	0.09	-	-	××	×
20(比較例)	1.8	41	××	102	○	0.10	◎	○	××	×
21(比較例)	1.3	55	××	102	○	0.11	◎	○	××	×
22(比較例)	0.3	0.3	×	102	○	0.09	-	-	△	○△
23(比較例)	1.8	0.2	×	102	○	0.09	-	-	△	○△
24(比較例)	1.8	41	×	102	○	0.10	◎	○	△	○△
25(比較例)	1.3	55	×	102	○	0.11	◎	○	△	○△

【0138】次に、本発明の試料1～15のフィルムを用いて反射防止付き偏光板を作成した。この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作製したところ、外光の映り込みが少ないために優れたコントラストが得られ、さらに試料9～15は防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を有していた。さらに同様にして、上記本発明の試料を偏光子、透明支持体およ

びディスコティック液晶の配向を固定した光学異方層から構成される光学補償フィルム、並びに光散乱層からなる偏光板と組み合わせて液晶表示装置を作製して視認性を評価したところ、外光の映り込みが少なく、優れたコントラストが得られ、さらに試料9～15は防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を有していた。

【0139】(反射防止フィルムの酸化处理)前記試料



1～15について、以下の処理を行った。1.5Nの水酸化ナトリウム水溶液を調製し、50℃に保温した。0.01Nの希硫酸水溶液を調製した。作製した反射防止フィルムを上記の水酸化ナトリウム水溶液に2分間浸漬した後、水に浸漬し水酸化ナトリウム水溶液を十分に洗い流した。次いで、上記の希硫酸水溶液に1分間浸漬した後、水に浸漬し希硫酸水溶液を十分に洗い流した。さらに反射防止フィルムを100℃で十分に乾燥させた。このようにして、鹼化処理済み反射防止フィルムを作製した。

【0140】[実施例2] PVAフィルムをヨウ素2.0g/l、ヨウ化カリウム4.0g/lの水溶液に25℃にて240秒浸漬し、さらにホウ酸10g/lの水溶液に25℃にて60秒浸漬後、米国特許公開2002-8840号のFig. 2の形態のテンター延伸機に導入し、5.3倍に延伸し、テンターを延伸方向に対し同Fig. 2の如く屈曲させ、以降幅を一定に保った。80℃雰囲気乾燥させた後テンターから離脱した。左右のテンタークリップの搬送速度差は、0.05%未満であり、導入されるフィルムの中心線と次工程に送られるフィルムの中心線のなす角は、46°であった。ここで $|L1-L2|$ は0.7m、 $W$ は0.7mであり、 $|L1-L2|=W$ の関係にあった。テンター出口における実質延伸方向 $Ax-Cx$ は、次工程へ送られるフィルムの中心線22に対し45°傾斜していた。テンター出口におけるシワ、フィルム変形は観察されなかった。さらに、PVA（株）クラレ製PVA-117H）3%水溶液を接着剤としてケン化処理した富士写真フィルム（株）製フジタック（セルローストリアセテート、レターデーション値3.0nm）と貼り合わせ、さらに80℃で乾燥して有効幅650mmの偏光板を得た。得られた偏光板の吸収軸方向は、長手方向に対し45°傾斜していた。この偏光板の550nmにおける透過率は43.7%、偏光度は99.97%であった。さらに米国特許2002-8840号のFig. 8の如く310×233mmサイズに裁断したところ、91.5%の面積効率で辺に対し45°吸収軸が傾斜した偏光板を得た。次に、実施例1の本発明の試料1～15の鹼化処理したフィルムを上記偏光板と貼り合わせて反射防止付き偏光板を作製した。この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作製したところ、外光の映り込みがないために優れたコントラストが得られ、さらに試料9～15は防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を有していた。

【0141】[実施例3] 上記実施例2の45°吸収軸が傾斜した偏光板作製の中の、「富士写真フィルム（株）製フジタック（セルローストリアセテート、レターデーション値3.0nm）」の代わりに実施例1の本発明の試料1～15の鹼化処理したフィルムを張り合わせて反射防止付き偏光板を作製した。この偏光板を用い

て反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作製したところ、実施例2同様に、外光の映り込みがないために優れたコントラストが得られ、さらに試料9～15は防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を有していた。

【0142】[実施例4] 実施例1で作製した本発明の試料1～15を、1.5規定、55℃のNaOH水溶液中に2分間浸漬したあと中和、水洗してフィルムの裏面のトリアセチルセルロース面を鹼化処理し、80μmの厚さのトリアセチルセルロースフィルム（TAC-TD80U、富士写真フィルム（株）製）を同条件で鹼化処理したフィルムにポリビニルアルコールにヨウ素を吸着させ、延伸して作製した偏光子の両面を接着、保護して偏光板を作製した。このようにして作製した偏光板を、反射防止膜側が最表面となるように透過型TN液晶表示装置搭載のノートパソコンの液晶表示装置（偏光選択層を有する偏光分離フィルムである住友3M（株）製のD-BEFをバックライトと液晶セルとの間に有する）の視認側の偏光板と貼り代えたところ、背景の映り込みが極めて少なく、表示品位の非常に高い表示装置が得られた。

【0143】[実施例5] 実施例1で作製した本発明の試料1～15を貼りつけた透過型TN液晶セルの視認側の偏光板の液晶セル側の保護フィルム、およびバックライト側の偏光板の液晶セル側の保護フィルムに、ディスコティック構造単位の円盤面が透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化している光学補償層を有する視野角拡大フィルム（ワイドビューフィルムSA-12B、富士写真フィルム（株）製）を用いたところ、明室でのコントラストに優れ、且つ、上下左右の視野角が非常に広く、極めて視認性に優れ、表示品位の高い液晶表示装置が得られた。

【0144】[実施例6] 実施例1で作製した本発明の試料1～15を、有機EL表示装置の表面のガラス板に粘着剤を介して貼り合わせたところ、ガラス表面での反射が抑えられ、視認性の高い表示装置が得られた。

【0145】[実施例7] 実施例1で作製した本発明の試料1～15を用いて、片面反射防止フィルム付き偏光板を作製し、偏光板の反射防止膜を有している側の反対面に入/4板を張り合わせ、有機EL表示装置の表面のガラス板に貼り付けたところ、表面反射および、表面ガラスの内部からの反射がカットされ、極めて視認性の高い表示が得られた。

【0146】

【発明の効果】本発明の無機微粒子による偏在構造を形成させることにより、良好な耐擦傷性および反射防止性を有する反射防止フィルムを得ることができた。この反射防止フィルムを偏光板保護フィルムおよび画像表示装



置の最表層に用いることにより、耐擦傷性および視認性に優れ、表示品位の高い表示装置を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の反射防止フィルムの一例を示す模式図である。

【図2】 本発明の反射防止フィルムの一例を示す模式図である。

【図3】 本発明の反射防止フィルムの一例を示す模式図である。

【図4】 本発明の反射防止フィルムの一例を示す模式図である。

【図5】 本発明の反射防止フィルムの一例を示す模式図である。

【図6】 本発明の反射防止フィルムの一例を示す模式

図である。

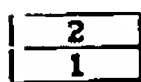
【図7】 本発明の低屈折率層の偏在構造（支持体側）を示す模式図である。

【図8】 本発明の低屈折率層の偏在構造（表面側）を示す模式図である。

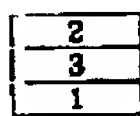
【符号の説明】

- 1 透明支持体
- 2 低屈折率層
- 3 防眩層
- 4 ハードコート層
- 5 高屈折率層
- 6 中屈折率層
- 7 無機微粒子層
- 8 バインダー層

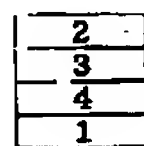
【図1】



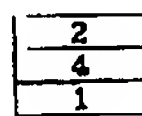
【図2】



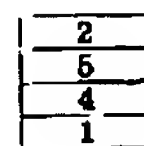
【図3】



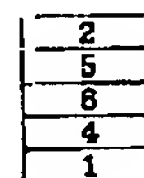
【図4】



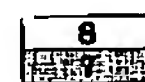
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H049 BA02 BB65 BC22  
2H091 FA08X FA37X FB13 FC01  
FC22 FD06 KA01 LA02 LA16  
2K009 AA04 AA15 BB28 CC03 CC06  
CC26 CC42 DD02 DD17  
4F100 AA01B AT00A AT00C BA03  
BA06 BA07 BA10B BA10C  
BA25 BA44 DE01B EH46  
EH462 EJ08 EJ082 GB41  
JK14 JN01A JN06 JN18B